

SYNTHESEN IM SYSTEM
{CARBONYLMETALLAT/HETEROALLEN/SAEURE}

Diss. Erlangen
1983

von

PETER HIRSCHMANN
aus
NÜRNBERG

1083 No 228





Digitized by the Internet Archive
in 2026

SYNTHESEN IM SYSTEM
{CARBONYLMETALLAT/HETEROALLEN/SAEURE}

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

PETER HIRSCHMANN

aus

NÜRNBERG

Als Dissertation genehmigt von den
Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 16. 6. 1983

Vorsitzender der

Promotionskommission: Professor Dr. K. Jacobs

Erstberichterstatter: Professor Dr. W.P. Fehlhammer

Zweitberichterstatter: Professor Dr. D. Sellmann

Die vorliegende Arbeit wurde am
Institut für Anorganische Chemie
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
unter Leitung von
Herrn Professor Dr. W.P. Fehlhammer
ausgeführt

Ihm sei an dieser Stelle aufrichtig gedankt für den
Hinweis auf die lohnende Thematik dieser Arbeit und
seine vielfältige Unterstützung.

Den Herren Dr. D. Achatz, Dr. P. Merbach, Dr. M. Moll
und L. Zapf sowie Frau G. Hirschmann danke ich für
die Aufnahme der verschiedenen Spektren, Herrn
Dr. G. Liehr und H. Stolzenberg für die Durchführung
der Röntgenstrukturanalyse.

Mein besonderer Dank gilt

Herrn Professor Dr. Dr. h.c. H. Behrens und

Herrn Professor Dr. D. Sellmann

für die großzügige Bereitstellung von Sachmitteln
und für finanzielle Unterstützung.

1.	Einleitung	1
2.	Die Bedeutung der Kunst	2
3.	Die Kunst der Vergangenheit	3
4.	Die Kunst der Gegenwart	4
5.	Die Kunst der Zukunft	5
6.	Meiner Mutter	6
7.	und	7
8.	meiner Frau	8
9.	Die Kunst der Gegenwart	9
10.	Die Kunst der Zukunft	10
11.	Die Kunst der Vergangenheit	11
12.	Die Kunst der Gegenwart	12
13.	Die Kunst der Zukunft	13
14.	Die Kunst der Vergangenheit	14
15.	Die Kunst der Gegenwart	15
16.	Die Kunst der Zukunft	16
17.	Die Kunst der Vergangenheit	17
18.	Die Kunst der Gegenwart	18
19.	Die Kunst der Zukunft	19
20.	Die Kunst der Vergangenheit	20
21.	Die Kunst der Gegenwart	21
22.	Die Kunst der Zukunft	22
23.	Die Kunst der Vergangenheit	23
24.	Die Kunst der Gegenwart	24
25.	Die Kunst der Zukunft	25
26.	Die Kunst der Vergangenheit	26
27.	Die Kunst der Gegenwart	27
28.	Die Kunst der Zukunft	28
29.	Die Kunst der Vergangenheit	29
30.	Die Kunst der Gegenwart	30
31.	Die Kunst der Zukunft	31
32.	Die Kunst der Vergangenheit	32
33.	Die Kunst der Gegenwart	33
34.	Die Kunst der Zukunft	34
35.	Die Kunst der Vergangenheit	35
36.	Die Kunst der Gegenwart	36
37.	Die Kunst der Zukunft	37
38.	Die Kunst der Vergangenheit	38
39.	Die Kunst der Gegenwart	39
40.	Die Kunst der Zukunft	40
41.	Die Kunst der Vergangenheit	41
42.	Die Kunst der Gegenwart	42
43.	Die Kunst der Zukunft	43
44.	Die Kunst der Vergangenheit	44
45.	Die Kunst der Gegenwart	45
46.	Die Kunst der Zukunft	46
47.	Die Kunst der Vergangenheit	47
48.	Die Kunst der Gegenwart	48
49.	Die Kunst der Zukunft	49
50.	Die Kunst der Vergangenheit	50
51.	Die Kunst der Gegenwart	51
52.	Die Kunst der Zukunft	52
53.	Die Kunst der Vergangenheit	53
54.	Die Kunst der Gegenwart	54
55.	Die Kunst der Zukunft	55
56.	Die Kunst der Vergangenheit	56
57.	Die Kunst der Gegenwart	57
58.	Die Kunst der Zukunft	58
59.	Die Kunst der Vergangenheit	59
60.	Die Kunst der Gegenwart	60
61.	Die Kunst der Zukunft	61
62.	Die Kunst der Vergangenheit	62
63.	Die Kunst der Gegenwart	63
64.	Die Kunst der Zukunft	64
65.	Die Kunst der Vergangenheit	65
66.	Die Kunst der Gegenwart	66
67.	Die Kunst der Zukunft	67
68.	Die Kunst der Vergangenheit	68
69.	Die Kunst der Gegenwart	69
70.	Die Kunst der Zukunft	70
71.	Die Kunst der Vergangenheit	71
72.	Die Kunst der Gegenwart	72
73.	Die Kunst der Zukunft	73
74.	Die Kunst der Vergangenheit	74
75.	Die Kunst der Gegenwart	75
76.	Die Kunst der Zukunft	76
77.	Die Kunst der Vergangenheit	77
78.	Die Kunst der Gegenwart	78
79.	Die Kunst der Zukunft	79
80.	Die Kunst der Vergangenheit	80
81.	Die Kunst der Gegenwart	81
82.	Die Kunst der Zukunft	82
83.	Die Kunst der Vergangenheit	83
84.	Die Kunst der Gegenwart	84
85.	Die Kunst der Zukunft	85
86.	Die Kunst der Vergangenheit	86
87.	Die Kunst der Gegenwart	87
88.	Die Kunst der Zukunft	88
89.	Die Kunst der Vergangenheit	89
90.	Die Kunst der Gegenwart	90
91.	Die Kunst der Zukunft	91
92.	Die Kunst der Vergangenheit	92
93.	Die Kunst der Gegenwart	93
94.	Die Kunst der Zukunft	94
95.	Die Kunst der Vergangenheit	95
96.	Die Kunst der Gegenwart	96
97.	Die Kunst der Zukunft	97
98.	Die Kunst der Vergangenheit	98
99.	Die Kunst der Gegenwart	99
100.	Die Kunst der Zukunft	100



INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
A. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
B. BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE	4
1. Umsetzung von Ketenimininen mit Carbonylmetallaten	4
1.1. Bekannte Ketenimin-Metallkomplexe	4
1.2. Adduktbildung zwischen Carbonylmetallaten und Ketenimininen	7
1.3. Iminoacylkomplexe	12
1.3.1. Gebräuchliche Darstellungsmethoden für Iminoacylkomplexe	12
1.3.2. Monoprotonierung der Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)ferrat/Ketenimin-Addukte	16
1.3.3. Heterotrimetallische Verbindungen mit Iminoacylkomplexen als Liganden	22
1.4. Aminocarbenkomplexe	24
1.4.1. Gängige Verfahren zur Darstellung von Aminocarbenkomplexen	24
1.4.2. Diprotonierung der Carbonylmetallat/Ketenimin-Addukte	28
1.5. Synthese von 1-Metalla-3-azetidinen	34
1.5.1. Alkylierung bzw. Acylierung der anionischen Cycloaddukte	34



1.5.2.	Röntgenstrukturanalyse von [1-Carbonyl,1-(η -cyclopentadienyl)]-(2-ethoxycarbena)-N-methyl-[4-(1'1'-diphenyl)methyliden]ferra-3-azetidin	50
1.5.3.	Darstellung eines kationischen Di-carbenchelatkomplexes durch C-Protonierung von $\left[\text{Fe} \left\{ \text{C}(=\text{CPh}_2)\text{N}(\text{Ph})\text{C}(\text{OEt}) \right\} (\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO}) \right]^+$	56
2.	Umsetzung von Carbodiimiden mit Pentacarbonylrhenat	59
2.1.	Adduktbildung und Monoprotonierung unter Erhalt der 1-Rhena-3-azetidinstruktur	59
2.2.	Darstellung von Diaminocarben- und Isocyanidkomplexen	68
2.2.1.	Synthese von Diaminocarbenkomplexen	68
2.2.2.	Darstellung neuer Isocyanid-Rheniumkomplexe	72
3.	Reaktionen von Isocyanaten mit Carbonylmetallaten	78
3.1.	Adduktbildung von Pentacarbonylrhenat mit Isocyanaten, Diprotonierung des Pentacarbonylrhenat/Isocyanat-Adduktes	78

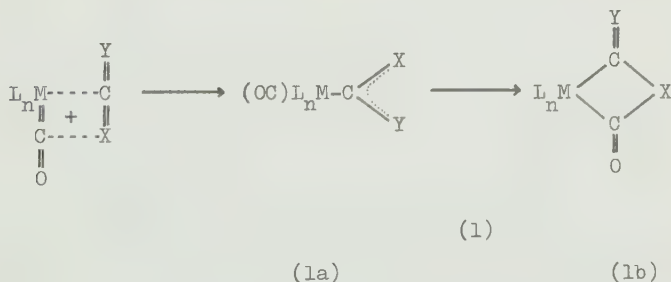
	Seite
3.2. Alkylierung und Desoxygenierung der Pentacarbonylrhenat/Isocya- nat-Addukte	83
C. EXPERIMENTELLER TEIL	86
1. Vorbemerkungen	86
1.1. Arbeitsmethodik	86
1.2. Physikalische Messungen und Analysen	86
1.3. Ausgangsverbindungen	87
2. Beschreibung der Versuche	88
2.1. Darstellung der Carbonylmetallat/ Ketenimin-Addukte	88
2.2. Synthesen von Iminoacylkomplexen	90
2.3. Darstellung heterotrimetallischer Verbindungen mit Iminoacylkomplexen als Liganden	92
2.4. Darstellung von Aminocarbenkomplexen	94
2.5. Synthese von 1-Metalla-3-azetidinen	97
2.6. Darstellung der Pentacarbonylrhenat/ Carbodiimid-Addukte	103
2.7. Mono- und Diprotonierung der Penta- carbonylrhenat/Carbodiimid-Addukte	103
2.8. Synthese von Isocyanid-Rhenium- komplexen	105

	Seite
2.9. Darstellung des Pentacarbonylrhenat/ Phenylisocyanat-Adduktes	107
2.10. Drucklose Synthese von $[\text{Re}(\text{CO})_5][\text{PF}_6]$	107
2.11. Isocyanidkomplexe durch Umsetzung des Pentacarbonyl/Phenylisocyanat- Adduktes mit $[\text{OEt}_3][\text{BF}_4]$ oder COCl_2	108
D. ZUSAMMENFASSUNG	110
Verzeichnis häufig verwendeter Ab- kürzungen	116
Literaturverzeichnis	117

A. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

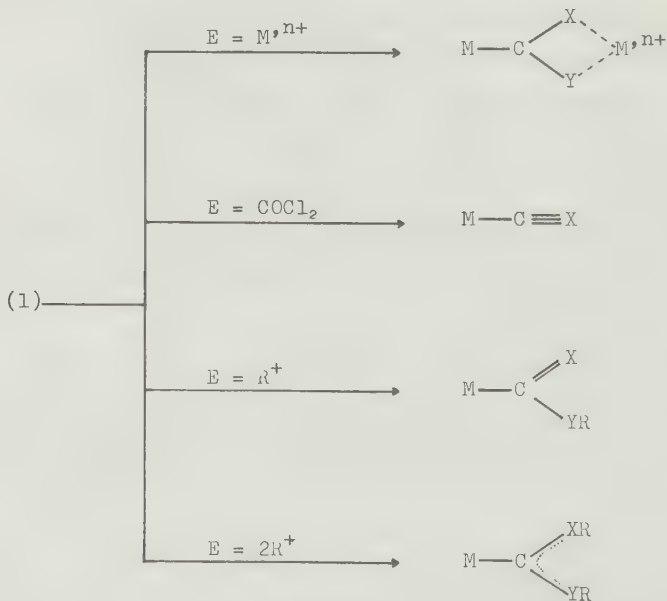
Die Komplexchemie einfacher kleiner Teilchen stellt ein aktuelles Thema der metallorganischen Forschung dar. Aus der Fülle der in den letzten Jahren erschienenen Arbeiten, die sich mit der Fixierung und Aktivierung von Heteroallenen wie CO_2 ¹⁻⁷⁾, CS_2 ⁸⁻¹³⁾, COS ^{14,15)}, CSe_2 ¹⁶⁾, RNCS ¹⁷⁻²⁰⁾, RNC O ²¹⁻²⁴⁾ und RNCNR ^{25,26)} befassen, kann hier nur ein repräsentativer Teil genannt werden.

In unserem Arbeitskreis hat sich die Kombination der drei Komponenten "basisches Metall/Heteroallen/Elektrophil" als vielseitiges metallorganisches Syntheseinstrument bewährt. Heteroallene bilden mit der "supernucleophilen" Metallkomponente Primäraddukte mit η^1 -koordiniertem Heteroallen, die - je nach Metallkomponente und Heteroallen - zu Sekundärprodukten mit Metallacyclobutanstruktur weiterreagieren können.



(1)

Im Falle von unsymmetrischen bzw. verschieden substituierten Heteroallen gilt es zu klären, welche Metallaheterovierringe, die formal als das Ergebnis einer $[2 + 2]$ -Cycloaddition zwischen einer $(C=X)$ - und einer $(M=CO)$ -Doppelbindung aufgefaßt werden können, entstehen. Durch den nucleophilen Angriff des Carbonylmetallates am zentralen C-Atom des Heteroallens erhöht sich die Basizität der Heteroatome, die nun in der Lage sind, mit einem Elektrophil E zu reagieren:



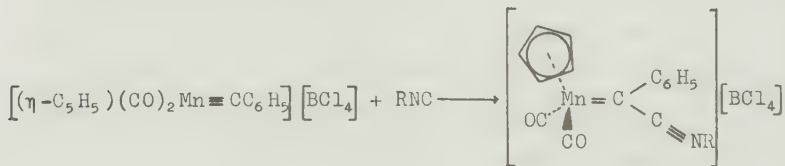
Die Einwirkung höherwertiger Metallverbindungen z.B. auf Carbonylmetallat/ CS_2 -Addukte ^{27,28)} weist einen systematischen Weg zu Heteroallen-verbrückten Metallkomplexen. Als Quelle für Isocyanidliganden bieten sich in diesem System neben Isothiocyanaten ²⁹⁾ Isocyanate an, die sich beide in Form ihrer anionischen Metallcarbonyl-Additionsverbindungen mit Phosgen desulfurieren bzw. desoxygenieren lassen. Die Addukte zwischen Metallcarbonylanionen und Carbodiimiden ³⁰⁾ lassen sich mit Protonensäuren leicht in Diaminocarbenkomplexe überführen, während mit Phosgen als Elektrophil erneut Isocyanidkomplexe resultieren. Als Bindeglied zwischen Hetero- und Homoallenen lassen Ketenimine ein besonders interessantes Reaktionsverhalten erwarten. Die Einbeziehung dieser Stoffklasse in das System Carbonylmetallat/Heteroallen/Säure sollte nunmehr den Zugang zu Acylimino-, Aminocarben- und Metallaazetidinkomplexen eröffnen.

B. BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE

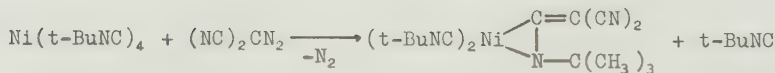
1. Umsetzung von Ketenimininen mit Carbonylmetallaten

1.1. Bekannte Ketenimin-Metallkomplexe

Ketenimine verschiedenster Substitutionsmuster sowie ihre N- oder C-metallierten (Keteniminato-, Keteniminyl-) und N-alkylierten (Ketenimmonium-) Derivate lassen sich besonders einfach in der Ligandensphäre von Uebergangsmetallen aufbauen. Hierzu kann man von Carben- oder Carbinkomplexen und freiem Isocyanid ³¹⁻³³) (Gl. 1) oder von Isocyanidkomplexen und Carbenquellen (Diazoalkanen) ³⁴) (Gl. 2) ausgehen:



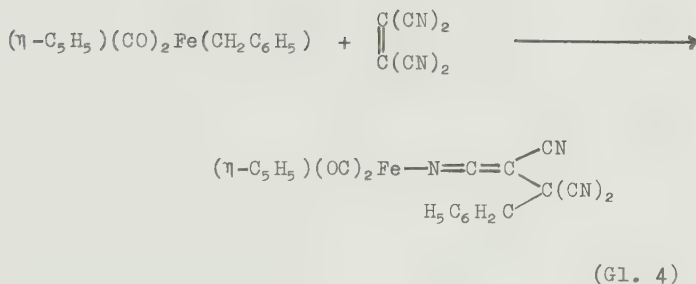
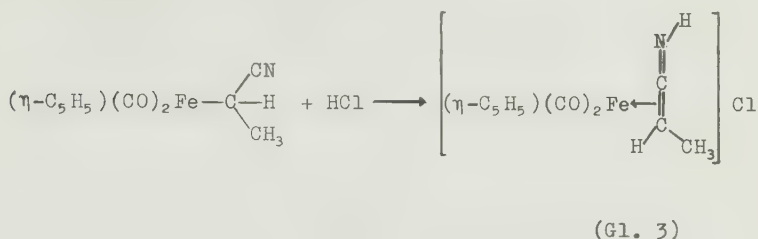
(Gl. 1)



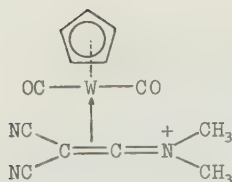
(Gl. 2)

Ebenso führen aber auch die N-Protonierung und -Alkylierung von α -Cyanoalkylliganden ³⁵) (Gl. 3), sowie die

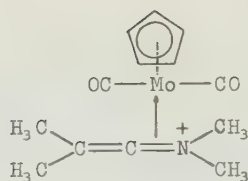
Insertion von Cyanoolefinen in die Metall-H ³⁶⁾ oder -alkylbindung ³⁷⁾ (Gl. 4) zum Ziel.



Ein weiterer Zugang zu Keteniminatokomplexen besteht in der Umsetzung geeigneter Metallverbindungen mit Tricyanomethanid ^{38,39)}. Die oxidative Addition von α -Chlorenaminen bzw. geeigneter Vorstufen (1,1-Dichlorcyanoethen/Amin) an Carbonylmetallate liefert Ketenimmoniumkomplexe ⁴⁰⁻⁴²⁾, in denen der Ligand sowohl $\eta^2\text{-CC}$ (2) als auch $\eta^2\text{-CN}$ (3) koordiniert sein kann.

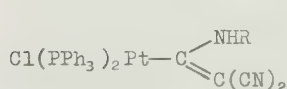


(2)

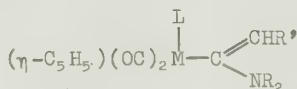


(3)

Aus kationischen Isocyanidkomplexen und C-H-aciden Verbindungen im stark Basischen ⁴³⁾ sowie aus Carbonylhydriden und Inaminen ⁴⁴⁾ entstehen schließlich Komplexe mit einem η^1 -C koordinierten Ketenimingerüst (4) bzw. (5), die besser als α -metallierte Enamine aufzufassen sind.



(4)

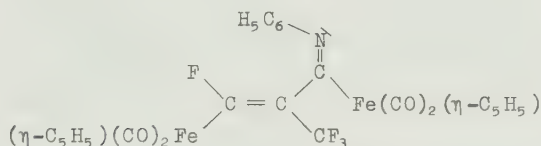


M = Mo, W L = CO, P(OR)₃

(5)

Erstaunlich ist, daß keine der genannten Komplexsynthesen vom freien Ketenimin ausgeht, obwohl diese Stoffklasse ⁴⁵⁾ spätestens seit 1921 allgemein verfügbar ist. Nur $[\text{Co}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{NPh})]$ ^{46,47)} und die zweikernigen Ketenimin-überbrückten Eisenverbindungen $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{NR}\}(\text{CO})_5\text{L}]$ ⁴⁶⁾ (L=CO, PPh₃, R=CH₃, Ph)

wurden auf diesem Weg erhalten, wobei letztere strukturell der Klasse der " σ/π -Vinyl- und Heteroatom-verbrückten $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ -Derivate" ⁴⁸⁾ zuzurechnen sind. Bei der Umsetzung von $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{NPh}$ mit $\text{Na}[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ bildet sich dagegen unter Fluoridabspaltung ein zweikerniger Eisenkomplex ⁴⁹⁾ mit einer neuartigen 1-Azabutadienbrücke (6), dessen Struktur röntgenographisch gesichert ist.

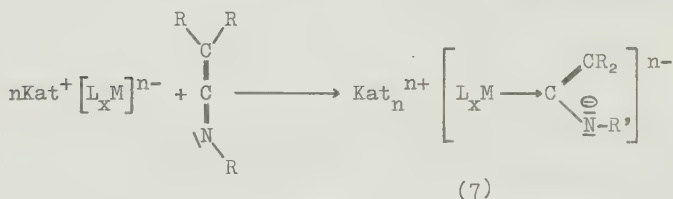


(6)

1.2. Adduktbildung zwischen Carbonylmetallaten und Keteniminen

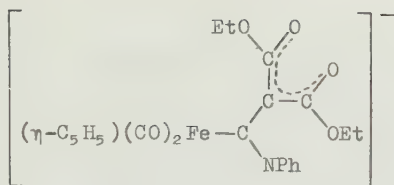
Gegenüber den "supernucleophilen" Metallcarbonylanionen $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$, $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ und $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]^-$ betätigen sich Ketenimine, die im Kontakt mit weniger elektronenreichen Metallen durchaus Donoreigenschaften entfalten (vgl. Kap. 1.1.), nur mehr als Elektronenpaar-Akzeptoren (Gl. 5). Das Abfließen der negativen Ladung vom Metall auf das eintretende Heteroallensystem

spiegelt sich in den IR-Spektren (Tab. 1) wider: Die vergleichsweise langwelligen $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen der Carbonylmetallate weichen deutlich höherfrequenten CO-Banden, wie umgekehrt neue, langwellige Absorptionen (um 1550 cm^{-1}) auf Kosten der charakteristischen Bande des freien Ketenimins um 2000 cm^{-1} herauswachsen.

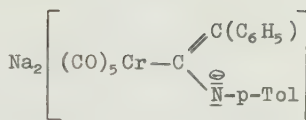


(Gl. 5)

Mit $\overline{\Delta\nu}(\text{CO}) = +150 \text{ cm}^{-1}$ besonders ausgeprägt ist dieser Effekt bei der Bildung des $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]^-$ /Dicarbethoxyketen-N-phenylimin-Adduktes, da hier die aufgebrauchte negative Ladung zusätzlich über die gem-Diestergruppierung delokalisiert werden kann. Die wesentliche Beteiligung von Grenzform (8) geht auch aus der ungewöhnlich langwellig verschobenen $\nu(\text{C=O, Ester})$ -Bande (IR (THF): $1669, 1649 \text{ cm}^{-1}$) hervor. Ebenso findet man im IR-Spektrum des innerhalb 3,5 Stunden aus $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ und Diphenylketen-N-p-tolylimin gebildeten Adduktes (9) die $\nu(\text{CO})[\text{E}]$ -Frequenz etwa 100 cm^{-1} höher als im Pentacarbonylchromat (-2).

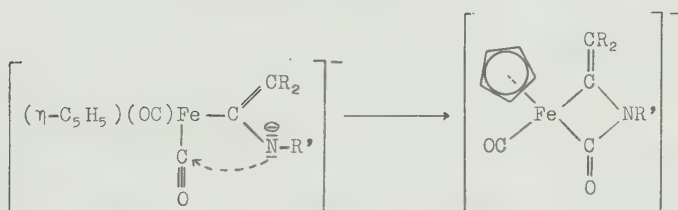


(8)



(9)

Ueberraschend weisen die Lösungs- und Festkörper-IR-Spektren der Addukte (10) von Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)ferrat an die weniger stark elektronegativ substituierten Ketenimine $\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{NR}'$ ($\text{R}=\text{Ph}$, $\text{R}'=\text{CH}_3$; $\text{R}=\text{R}'=\text{Ph}$, $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}=\text{Ph}$) nur noch eine $\nu(\text{CO})$ -Absorption auf, die zudem bei wesentlich niedrigeren Wellenzahlen liegt. Dasselbe Phänomen wurde in unserem Arbeitskreis bereits bei der Umsetzung von $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]^-$ mit Carbodiimiden ^{30,50} beobachtet.



(10)

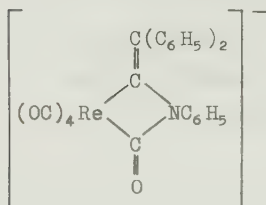
10a) $\text{R}=\text{Ph}$, $\text{R}'=\text{CH}_3$

10b) $\text{R}=\text{R}'=\text{Ph}$

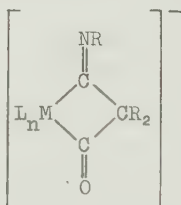
10c) $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{Ph}$

(Gl. 6)

Hier wie dort nehmen wir an, daß sich das stark basische Imino-Stickstoffatom des Primäradduktes (7) nucleophil an das C-Atom eines benachbarten Carbonyl-liganden addiert (Gl. 6), wodurch ein Teil der auf das Heteroallen abgeführten Ladung wieder auf die Carbonylmetailatkomponente zurückfließt. Analog läßt sich das IR-Spektrum des Adduktes von Pentacarbonylrhenat an Diphenylketen-N-phenylimin nur dann vernünftig interpretieren, wenn man die Bildung einer cyclischen Carbamoylspezies (11) zugrunde legt.

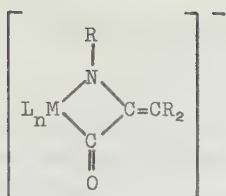


(11)

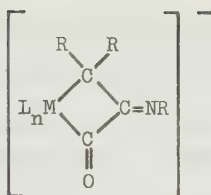


(12)

Nicht auszuschließen ist allerdings, daß der Ring-schluß über das terminale Ketenimin-C-Atom erfolgt und eine Metallacyclobutanspezies (12) resultiert, wie sie bei Reaktionen von α -Chlorenaminen mit $\text{Na}[\text{W}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]$ oder $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ nachgewiesen wurde 40).



(13)



(14)

Auch die Strukturen (13) bzw. (14) wären mit den vorliegenden Daten vereinbar. Andererseits wird jedoch das Verhalten der Addukte bei Protonierung (vgl. Kap. 1.3.2. und 1.4.2.) nur aus der Metallazetidin-Carbonyl-Struktur heraus wirklich plausibel. Endgültige Klärung brachte hier die Röntgenstrukturanalyse eines Alkylierungsproduktes von (10), über die in Kap. 1.5.1. berichtet wird. Im Gegensatz zu den labilen Carbonylmetallat/Carbodiimid-Additionsverbindungen konnten die mit Ketenimininen erhaltenen anionischen Chelatkomplexe (10), (11) in Form ihrer Tetra-n-butylammoniumsalze isoliert werden.

Tabelle 1: IR-Spektren $[\text{cm}^{-1}]$ der Carbonylmetallat/
Ketenimin-Addukte

Anionische Addukte	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu_{\text{as}}(\text{N}^{\text{---}}\text{C}^{\text{---}}\text{O})$ $\nu_{\text{as}}(\text{N}^{\text{---}}\text{C}^{\text{---}}\text{C})$
(8) ^{a)b)}	1995, 1940sst		1540m-st(br)
(9) ^{b)}	1980m, 1880sst		1550m-st(br)
(10a) ^{a)b)}	1875sst	1610	1525st-sst
(10a) ^{c)}	1859sst	1605	1522st(br)
(10b) ^{a)b)}	1877sst	1615	1523st
(10b) ^{c)}	1876sst	1608	1527st
(10c) ^{a)b)}	1875sst	1600	1540m
(11) ^{a)b)}	2050m-st. 1945, 1900sst	1627m	1530m(br)
(11) ^{c)}	2042m, 1928sst, 1890st	1615m	1528m

a) $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}$ -Salz b) in THF c) N^nBu_4 -Salz (in KBr)

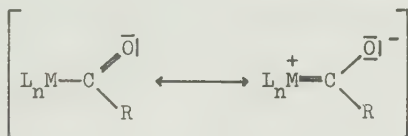
1.3. Iminoacylkomplexe

1.3.1. Gebräuchliche Darstellungsmethoden für

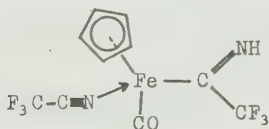
Iminoacylkomplexe

Obwohl den bekannten Acylmetallkomplexen ähnlich, hat die Klasse der Acyliminokomplexe bisher nur geringe

Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Bemerkenswert erscheint, daß ihre Darstellung aus Acylkomplexen und primären Aminen nicht erwähnt wird. Vermutlich ist die Metallacyl-Carbonylgruppe infolge einer Rückbindungswechselwirkung mit dem Metall dafür zu wenig reaktiv.

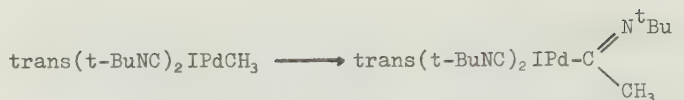


Der erste Iminoacylkomplex stammt von R.B. King und K.H. Pannell ⁵¹⁾. Bei der Umsetzung von Trifluoracetonitril mit $\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CH}_3)(\text{CO})_2$ erhielten diese Autoren die Verbindung (15):



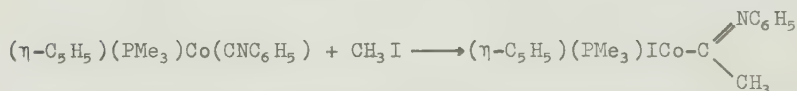
(15)

Gezielt lassen sich Iminoacylkomplexe durch Insertion von Isocyaniden in die M-C-Bindung ⁵²⁻⁵⁶⁾ von Metallalkyl- oder -arylderivaten (Gl. 7) darstellen, wobei es auch zu Mehrfachinsertionen ⁵⁷⁾ kommen kann.



(Gl. 7)

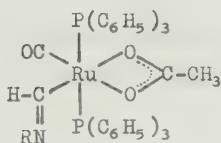
Umgekehrt führt auch die Alkylierung von besonders elektronenreichen Isocyanidkomplexen ²⁰⁾ zum Ziel (Gl. 8):



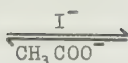
(Gl. 8)

Daneben ist auch Insertion von Isocyaniden in die Metall-H-Bindung ^{58,59)} möglich. Der Sauerstoffkomplex $\text{Ru}(\text{CO})(\text{CNR})(\text{PPh}_3)_2(\text{O}_2)$ reagiert mit Ethanol ⁶⁰⁾ zum Formimidoylkomplex (16).

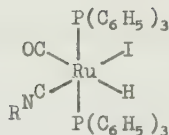
Wenn der zweizählige Carboxylatligand durch Iodid ersetzt wird, bildet sich der Hydridokomplex (17). Aus diesem läßt sich durch Zugabe von Acetat im Ueber-
schuß der Acyliminokomplex (16) zurückgewinnen (Gl. 9), wobei das Hydrid vom Metall an den Isocyanidliganden zurückwandert.



(16)



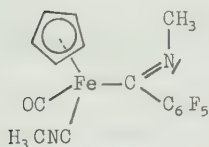
R = p-Tol



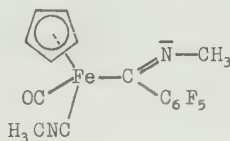
(17)

(Gl. 9)

Bei der wenig selektiv verlaufenden Reaktion des kationischen Isocyanidkomplexes $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{CNCH}_3)_2]^+$ mit Pentafluorphenyllithium ⁶¹⁾ wurden zwei isomere Acyliminokomplexe (18a), (18b) isoliert, die sich in der Orientierung der Methylgruppe an der C=N-Bindung unterscheiden. Offenbar ist hier die Energieschwelle für eine (syn-anti)-Umwandlung genügend hoch, um die geometrischen Isomeren trennen zu können.

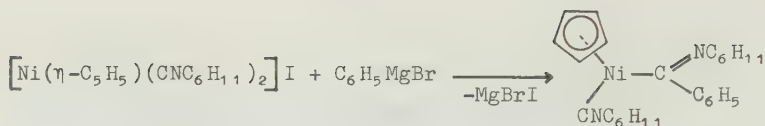


(18a)



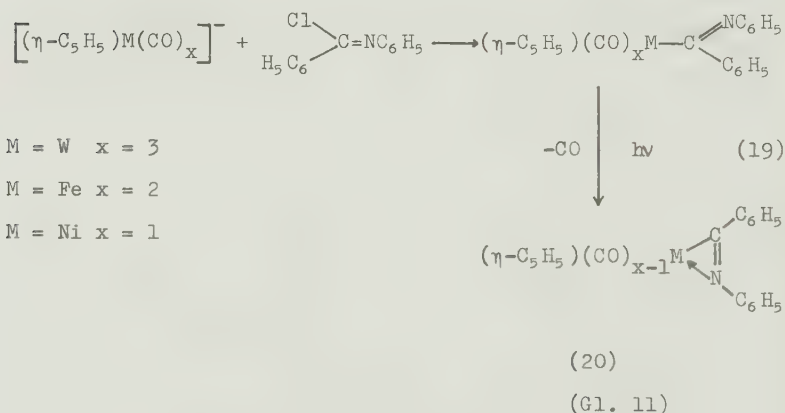
(18b)

Ebenso liefert die Umsetzung von Isocyanidkomplexen mit Grignard-Verbindungen ^{54,55)} Acyliminokomplexe (Gl. 10).



(Gl. 10)

Durch oxidative Addition von Imidoylechloriden an basische Metalle⁶²⁻⁶⁶) entstehen Iminoacylkomplexe (Gl. 11), in denen der Ligand sowohl η^1 - (19) als auch η^2 - koordiniert (20) sein kann.

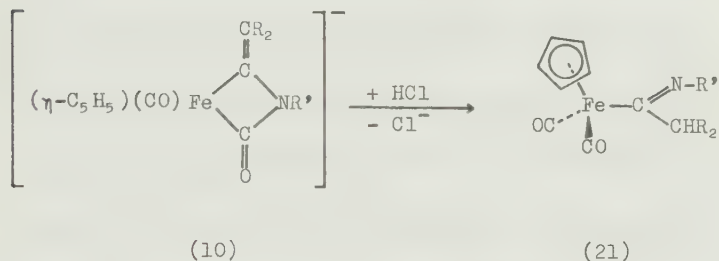


1.3.2. Monoprotonierung der Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)ferrat/Ketenimin-Addukte

Lösungen der Additionsverbindungen (10) aus

$\left[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2 \right]^-$ und Ketenimininen in Tetrahydrofuran

werden bei -78°C mit einem Äquivalent HCl in Diethylether (Gl. 12) versetzt:



(21a) $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{CH}_3$

(21b) $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$

(21c) $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$

(Gl. 12)

Die entstandenen Neutralkomplexe (21) lassen sich mit Pentan aus den zur Trockene eingeeengten Reaktionsansätzen extrahieren. Man erhält so schließlich goldgelbe bis senffarbene kristalline Substanzen, die thermisch recht stabil und in fester Form auch an Luft längere Zeit beständig sind. Sie sind in Aceton und Dichlormethan gut, in Ether und Pentan etwas löslich.

Die Protonierung der anionischen Addukte (10) gibt sich im IR-Spektrum (Tab. 2) durch ein starkes Anwachsen der $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen $[\Delta \nu(\text{CO}) \approx + 90 \text{ cm}^{-1}]$ zu erkennen. Die Anwesenheit zweier $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen zeigt an, daß die Ferriazetidin-Ringstruktur von (10)

in den Monoprotonierungsprodukten nicht erhalten geblieben ist. Angesichts der Säureempfindlichkeit von Carbamoylkomplexen ⁶⁷⁾ war eine Oeffnung des Chelatringes an dieser Bindung zu erwarten. Was jedoch überrascht, ist, daß anstelle der N-protonierten Aminoalkenylkomplexe (4),(5) ^{43,44)} die isomeren C-protonierten Iminoacylkomplexe (21) entstehen.

Tabelle 2: IR-Spektren [cm^{-1}] der Iminoacylkomplexe (21) und (24)

Verbindung	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{PdCl})$
(21a) ^{a)}	1990, 1948 sst	1612 st	
(21a) ^{b)}	2004, 1949 sst	1618 m-st	
(21b) ^{a)}	1998, 1945 sst	1610 st	
(21b) ^{b)}	2000, 1950 sst	1610 m	
(21c) ^{a)}	2000, 1945 sst	1605 st	
(21c) ^{b)}	1998, 1945 sst	1608 m	
(24a) ^{a)c)}	2022, 1970 sst	1550 st	335 s
(24a) ^{b)}	2020, 1975 sst	1553 m-st	338 s
(24b) ^{a)c)}	2020, 1971 sst	1528 m-st(br)	
(24b) ^{b)}	2025, 1977 sst	1530 s-m	

a) KBr b) CH_2Cl_2 c) Nujol

Dies wird sowohl durch die ^1H -NMR-Spektren (Tab. 3) belegt, in denen sich das Singulett des Benzhydryl-

(21a), (21b) bzw. das Septett des tertiären Isopropyl-H-Atoms (21c) findet, als auch IR-spektroskopisch durch das Fehlen von $\nu(\text{NH})$ -Absorptionen und das Auftreten neuer Banden mittlerer bis starker Intensität bei 1600 cm^{-1} , die wir C=N-Valenzschwingungen zuordnen. ^1H -NMR-Spektren gekühlter Proben von (21a) zeigen keine Aufspaltung der C_5H_5 - oder CH_3 -Resonanzlinien, was so zu deuten ist, daß entweder die Inversion am Iminostickstoff selbst bei -43°C noch rasch ist, oder, wahrscheinlicher, nur ein Isomeres ⁵⁸⁾ vorliegt.

Tabelle 3: ^1H -NMR-Spektren von (21) bei 25°C
(δ -Werte (ppm))

Verbindung	Solvens	(CH_3)	(C_5H_5)	(CH)	(C_6H_5)
(21a)	CDCl_3	3.40s(3H)	4.60s(5H)	5.53s(1H)	7.0-7.4m(10H)
(21b)	CDCl_3		4.42s(5H)	5.42s(1H)	6.2-7.2m(15H)
(21c)	CD_2Cl_2	1.26d(6H) (J 6.5Hz)	4.78s(5H)	3.0 ^a (1H) (J 6.5Hz)	6.3-7.5m(5H)

a) Septett

Das Massenspektrum von (21c) zeigt den Molekülpeak (bei $m/e = 323$) mit schwacher Intensität. In den

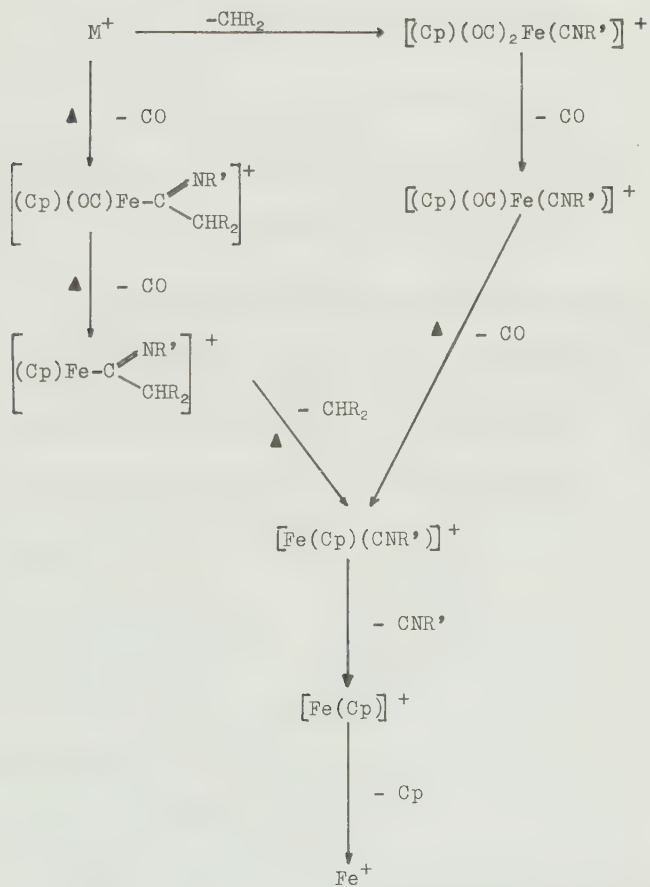
Spektren von (21a) und (21b) fehlt der M^+ -Peak, jedoch treten die Ionen $[M - CO]^+$ und $[M - 2CO]^+$ auf. Bemerkenswert am Fragmentierungsverhalten der Komplexe (21) ist die aus sämtlichen Acyliminokomplexionen erfolgende Herausspaltung der sekundären Alkylgruppe (Tab. 4, Schema 1). die Massenlinien der entsprechenden kationischen Isocyanidkomplexe $[Fe(\eta-C_5H_5)(CO)_{2-x}(CNR')]^+$ ($x = 0,1,2$) haben zumeist hohe Intensität.

Tabelle 4: Massenspektren der Iminoacylkomplexe
(21) (70 eV)

Massenlinie	(21a)		(21b)		(21c)	
	m/e	Int. %	m/e	Int. %	m/e	Int. %
M^+					323	0
$[M - CO]^+$	357	8	419	7	295	39
$[M - 2CO]^+$	329	15	391	34	267	88
$[FeCp(CO)_2(CNR')]^+$	218	29	280	44	280	2
$[FeCp(CO)(CNR')]^+$	190	24	252	28	252	5
$[FeCp(CNR')]^+$	162	81	224	69	224	95
$[FeCp(CN)]^+$					147	100
$[FeCp]^+$	121	87	121	98	121	100
$[Fe]^+$	56	71	56	43	56	98
$[R_2CCNR'H]^+$	208	56				
$[R_2CH]^+$	167	100	167	100		

Schema 1

Hauptzerfallswege von (21)

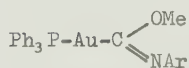


▲ = metastabiler Peak

Der Versuch, durch Hydrideliminierung aus (21) mit $(C_6H_5)_3CCl$ zum kationischen η^2 -koordinierten Ketensiminkomplex $[(\eta-C_5H_5)(OC)_2Fe(R_2C=C=NR')]^+$ zu gelangen, blieb ohne Erfolg.

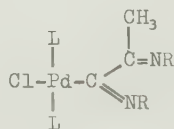
1.3.3. Heterotrimetallische Verbindungen mit Iminoacylkomplexen als Liganden

Metallkomplexe, deren Liganden noch koordinationsfähige Gruppen enthalten, können mit einem weiteren Metall M' zu mehrkernigen heterometallischen Komplexen zusammentreten. Dazu sind z.B. die C-metallierten Alkyl-Formimide (22)^{68,69} oder 1,2-Bis(ketimine) (23) fähig⁷⁰.



Ar = p-Tol

(22)



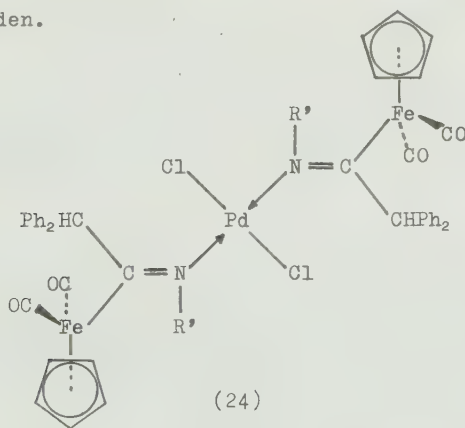
L = PPh₃ R = C₆H₄OMe-p

(23)

Auch die Iminogruppen in Iminoacylkomplexen haben schwach basischen Charakter, der sich in ihrer Protonierbarkeit und Alkylierbarkeit zu Aminocarben-

komplexen (vgl. Kap. 1.4.) äußert. Gegen Uebergangsmetallionen wie Pd^{2+} , Au^+ , Cd^{2+} und Hg^{2+} wirkt der Formimidoylkomplex $\text{trans-}[\text{PtCl}(\text{CH}=\text{N-p-Tol})(\text{PEt}_3)_2]$ als einzähniger N-Donorligand unter Bildung von 1/1- bzw. 1/2-Addukten ⁷¹⁾.

Aus unseren Versuchen, die Iminoacylkomplexe (21) über den Iminostickstoff an Palladium aus $\text{PdCl}_2(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2$ oder $\text{PdCl}_2(\text{COD})$ zu koordinieren, resultierten ockerfarbene, pulverige Festsubstanzen der Formel (24), die im IR-Spektrum (Tab. 2) die erwartet höherfrequenten $\nu(\text{CO})$ -Banden sowie deutlich abgesenkte $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Absorptionen aufweisen. Anzahl und Lage der $\nu(\text{PdCl})$ -Schwingungen ⁷²⁾ zeigen trans-Konfiguration von (24) an. Wegen ihrer Zersetzlichkeit in Lösung mußte auf eine weitere Reinigung dieser Acyliminoligand-überbrückten heterotrimetallischen Verbindungen verzichtet werden.



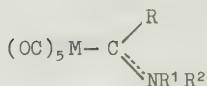
24a) $\text{R}' = \text{CH}_3$

24b) $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$

1.4. Aminocarbenkomplexe

1.4.1. Gängige Verfahren zur Darstellung von Aminocarbenkomplexen

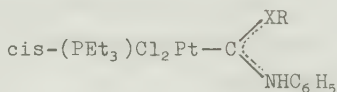
Zwar ist der vermutlich erste Carbenkomplex ⁷³⁾ schon 1915 dargestellt worden (Tschugajeff-Salz), jedoch erkannte man ihn damals nicht als solchen. So begann die Epoche der Carbenkomplexchemie erst mit der Synthese von $[(OC)_5W\{C(OCH_3)(C_6H_5)\}]$ durch E.O. Fischer et al. ⁷⁴⁾. Ausgehend von diesen Alkoxy-carbenkomplexen gelangt man durch Substitutionsreaktionen mit NH_3 ⁷⁵⁾ oder Aminen ^{76,77)} zu Aminocarbenkomplexen (25).



(25)

$M = Cr, W \quad R = CH_3, C_6H_5$

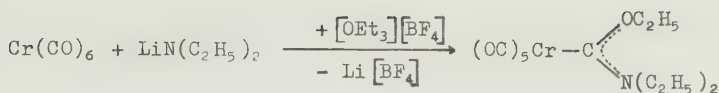
$R^1, R^2 = H, Alk, Ar$



(26)

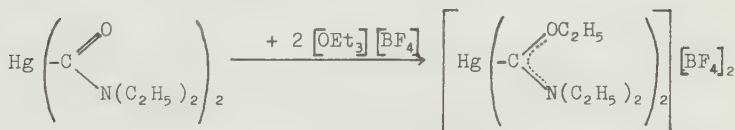
$XR = OEt, NHC_6H_5$

Eine Variante der Fischer'schen Carbenkomplex-Synthese besteht in der Umsetzung von $Cr(CO)_6$ mit Lithiumamiden und darauf folgender Alkylierung ⁷⁸⁾ (Gl. 13).



(Gl. 13)

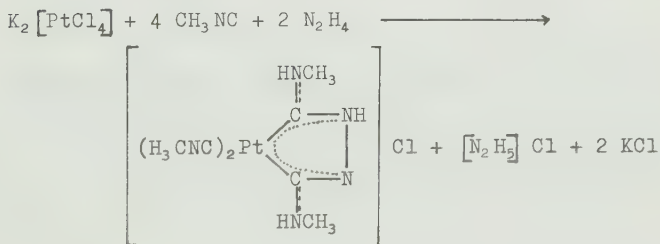
Analog kann durch Ethylierung von Bis(carbamoyl)-quecksilber ein Alkoxy(dialkylamino)carben-quecksilberkomplex (Gl. 14) erhalten werden ⁷⁹⁾.



(Gl. 14)

Durch 1,2-Addition von YH (z.B. Alkohole, Amine) an die CN-Bindung metallkoordinierter Isocyanide lassen sich Aminocarbenkomplexe wie (26) gewinnen ⁸⁰⁻⁸²⁾.

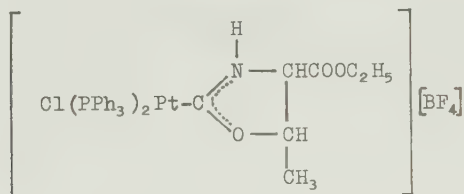
Nach diesem Syntheseprinzip erfolgt auch bei Bildung des Tschugajeff-Salzes (27) Addition von Hydrazin über zwei cis-ständige Isocyanidliganden ^{83,84)} (Gl. 15).



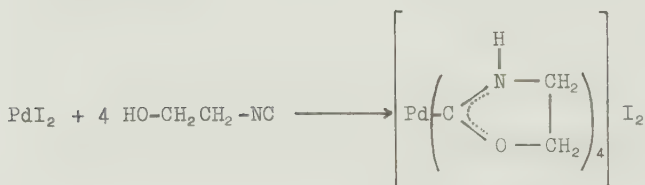
(27)

(Gl. 15)

Mehrfunktionelle Isocyanide wie $\text{CN-CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ reagieren in Komplexen mit geeigneten Reaktionspartnern (Gl. 16) im Sinne einer $[3 + 2]$ -Cycloaddition⁸⁵⁾ zu carbenartigen Heterofünfringen. β -Isocyanalkohole cyclisieren bei Metallkontakt zu Oxazolidin-2-ylidenen (28)⁸⁶⁾ (Gl. 17).

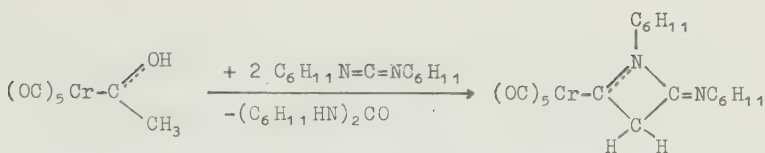


(Gl. 16)



(28) (Gl. 17)

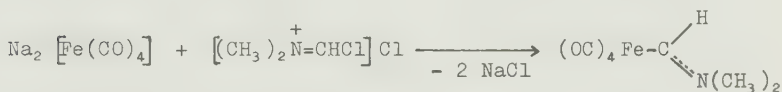
Die Umsetzung von Pentacarbonyl [hydroxy(methyl)carben]-chrom mit Dicyclohexylcarbodiimid (Gl. 18) liefert den Carben-azetidinchromkomplex (29)⁸⁷⁾.



(29)

(Gl. 18)

Bei der oxidativen Addition von Chloroformamidiniumchloriden an Carbonylmetallate (Gl. 19) entstehen sekundäre Aminocarbenkomplexe ⁸⁸⁾ wie (30).



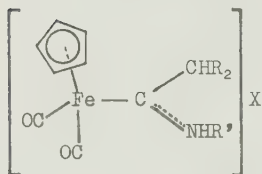
(30)

(Gl. 19)

Ein weiterer Zugang zu kationischen Aminocarbenkomplexen besteht schließlich in der Alkylierung ⁸⁹⁾ und Protonierung ^{62,89-92)} von Acyliminokomplexen (vgl. Kap. 1.4.2.).

1.4.2. Diprotonierung der Carbonylmetallat/Ketenimin- -Addukte

Die weitere Protonierung der Iminoacylkomplexe (21) bzw. die Protonierung der anionischen Addukte (8), (10) und dianionischen Addukte (9) mit zwei Äquivalenten HCl führt zu den kationischen und neutralen Aminocarbenkomplexen (31) und (33).



(31) X = Cl

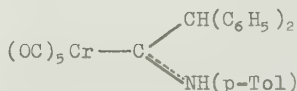
(32) X = PF₆

a) R = C₆H₅, R' = CH₃

b) R = R' = C₆H₅

c) R = CH₃, R' = C₆H₅

d) R = COOC₂H₅, R' = C₆H₅



(33)

Während (33) nach chromatographischer Aufarbeitung in nur 4% Ausbeute in gelben, nadeligen Kristallen anfällt, werden bei den kationischen Aminocarben-Eisenkomplexen durchwegs Ausbeuten von 50-60% erzielt. Isolierung und Reinigung dieser gelben bis orangefarbenen Salze erfolgen am zweckmäßigsten in Form ihrer Hexafluorophosphate (32), die in Aceton,

Dichlormethan und Acetonitril gut, in Ether wenig und in Pentan und Wasser unlöslich sind.

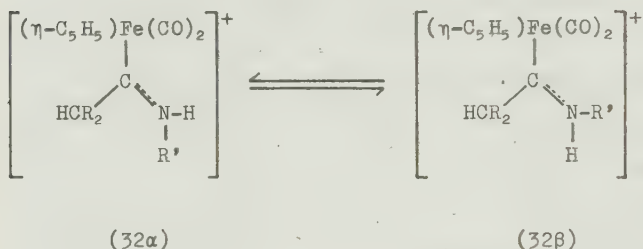
Die Verwendung von Ketenimininen als Synthone bietet die Möglichkeit, Aminocarbenkomplexe mit einer primären Aminogruppe und einem sekundären Kohlenstoffatom als Substituenten am Carbenkohlenstoffatom aufzubauen, diese Konstellation wird mit keiner der übrigen Methoden (vgl. Kap. 1.4.1.) erreicht.

In den IR-Spektren (Tab. 5) der Komplexe (32) und (33) finden sich sämtliche zu fordernden charakteristischen Frequenzen, insbesondere die scharfe $\nu(\text{NH})$ -Bande zwischen 3160 und 3330 cm^{-1} sowie eine meist starke Absorption im Bereich von 1515 - 1570 cm^{-1} , die der $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Schwingung des Carbenliganden zuzuordnen ist.

Bei Diprotonierung der anionischen Addukte (10) wachsen die $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen um $\Delta\nu(\text{CO}) = 140\text{ cm}^{-1}$ an. Im Falle von Addukt (8) beträgt dieser Anstieg im Mittel nur 40 cm^{-1} . Dafür steigt hier die $\nu(\text{C}=\text{O})$ der Esterfunktion, die im anionischen Addukt bis auf 1649 cm^{-1} gefallen war, wieder auf den Wert (1745 cm^{-1}) den sie im freien Ketenimin hatte.

Die ^1H -NMR-Spektren (Tab. 6) von (32c) und (32d) zeigen jeweils zwei C_5H_5 -Signale im Intensitätsverhältnis $3/1$ und $4/1$, in dem von (32c) erscheint zudem das CH_3 -Dublett der Isopropylgruppe doppelt. Wie bei einer Vielzahl ähnlich gelagerter Fälle ^{89,93,94)}

ist dieses Phänomen auf das Vorliegen zweier Isomerer (Rotamerer) von (32) zurückzuführen, die sich in der Stellung der N-Substituenten (exo, endo) unterscheiden:



Aus der Koaleszenztemperatur der C_5H_5 -Signale von (32c) ($T_K = 78^\circ\text{C}$) errechnet sich eine C=N-Rotationsbarriere von $77 \pm 2 \text{ kJ/mol}$. Demgegenüber wird bei Anwesenheit des sterisch besonders anspruchsvollen Benzhydrylsubstituenten (32a), (32b) nur mehr ein Isomeres, vermutlich das exo-Isomere, beobachtet. Das Massenspektrum von (33) zeigt einen Molekülpeak geringer Intensität bei $m/e = 477$ und die für Metallcarbonyle übliche stufenweise Abspaltung der fünf CO-Liganden. Das verbleibende Ion $[\text{Cr}\{\text{C}(\text{CHPh}_2)\text{NHp-Tol}\}]^+$, das den Basispeak darstellt, verliert zunächst einen Benzhydrylrest und darauf die Tolygruppe ⁹⁵). Parallel dazu beobachtet man einen zweiten Fragmentierungsprozeß, bei dem primär der gesamte Carbenrest eliminiert wird und dann ein sukzessiver CO-Verlust zu Cr^+ folgt.

Tabelle 5: IR-Spektren $[\text{cm}^{-1}]$ der Aminocarbenkomplexe (32) und (33)

Verbindung	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$ Ester	$\nu[\text{PF}_6]$
(32a) ^a	3320m-st, 3250s	2050, 1988sst	1570st		850sst, br
(32a) ^b	3330s	2055, 2010sst	1565m		857st
(32b) ^a	3220st	2040st, 1966sst	1529st		835sst, br
(32b) ^b	3195ss	2040, 2000st	1530m		840st
(32c) ^a	3320s, 3265st	2042, 1996sst	1550st		845sst, br
(32c) ^b	3250ss	2055, 2005st	1550s, br		850st
(32d) ^a	3170st	2030sch, 1995sst	1550st, br	1740, 1700sst, br	825sst, sbr
(32d) ^b	3160ss(sch)	2045, 2005st	1550m	1745st, br	830st
(33) ^a	3225st	2045, 1965st	1525m		
		1910sst, br			
(33) ^b	3208ss	2045m, 1923st	1515ss		

a) KBr b) in CH_2Cl_2

Tabelle 6: ^1H -NMR-Spektren (δ -Werte (ppm), CD_3CN)
von (32)

Verbin- dung	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	CH_3	C_5H_5	CH	C_6H_5	NH
(32a)	25	3.53d (J 5.3Hz)	5.20s	6.16s	7.0-7.7m	
(32b)	25		4.91s	6.26s	6.9-7.8m	10.8br
(32c)	25	1.11d (J 6.7Hz)	5.40s	3.75 a) (J 6.7Hz)	7.1-7.7m	11.6br b)
		1.35d (J 6.7Hz)	5.23s			
(32c)	78	1.31d (J 6.5Hz)	5.20s	3.67m	7.1-7.8m	11.2br
(32d)	25	c)	5.11s 5.56s	3.83s	7.1-7.8m	12.3br

a) Septett b) bei -41°C c) CH_3 -Ester: 1.33 t (J 7.2 Hz),
 OCH_2 -Ester: 4.26 q (J 7.2 Hz) (jeweils zusammen mit
intensitätsschwächerem Tripletts bzw. Quartett)

Eine dritte Zerfallsmöglichkeit besteht im anfänglichen
Austritt der Benzhydrylgruppe, an den sich CO-Ab-
spaltung zu $[\text{Cr}(\text{CNHp-Tol})]^+$ anschließt.

Tabelle 7: Massenspektrum von (33) (70 eV)

Ion	m/e	Int. %
M^+	477	13
$[M - CO]^+$	449	17
$[M - 2CO]^+$	421	28
$[M - 3CO]^+$	393	83
$[M - 4CO]^+$	365	69
$[M - 5CO]^+$	337	100
$[Cr(CO)_5(CNHp-Tol)]^+$	310	10
$[(C_6H_5)_2HC-CNHp-Tol]^+$	285	97
$[Cr(CO)_4(CNHp-Tol)]^+$	282	45
$[Cr(CO)_3CNHp-Tol]^+$	254	7
$[Cr(CO)CNHp-Tol]^+$	198	7
$[Cr(CO)_5]^+$	192	35
$[CrCNHp-Tol]^+$	170	83
Cr^+	52	21

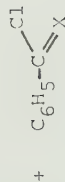
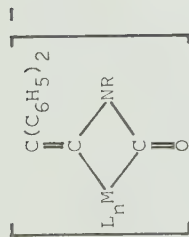
1.5. Synthese von 1-Metalla-3-azetidinen

1.5.1. Alkylierung bzw. Acylierung der anionischen Cycloaddukte

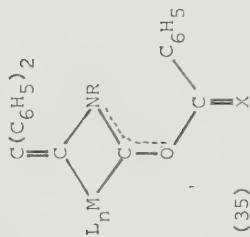
Die Protonierung der Carbonylmetallat/Ketenimin-Addukte liefert lediglich die ringgeöffneten Acylimino- und Aminocarbenkomplexe (vgl. Kap. 1.3.2. und 1.4.2.). Um zu isolierbaren und strukturell charakterisierbaren Neutralverbindungen zu gelangen, wurden die Addukte (10) und (11) mit Acylierungs- und Alkylierungsmitteln behandelt.

Das aus $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]^-$ und Diphenylketen-N-methylimin in Tetrahydrofuran gebildete Addukt (10a) wurde mit einem Äquivalent Benzoylchlorid (34a) oder N-Phenyl-Benzimidoylchlorid (34b) umgesetzt (Gl. 20).

In den Lösungs- und Festkörper-IR-Spektren der nach Aufarbeitung erhaltenen Kristalle tritt weiterhin nur eine, wenn auch stark nach höheren Wellenzahlen verschobene $\nu(\text{CO})$ -Absorption auf. Daraus und aus den übrigen charakteristischen Banden (Tab. 8) ist auf eine Benzoylierung bzw. Benzimidoylierung des Carbamoylsauerstoffes unter Erhalt der Chelatvierringstruktur zu schließen. Die ^1H -NMR-Spektren von (35a) und (35b) decken sich bezüglich der chemischen Verschiebung der C_5H_5 - und CH_3 -Protonen mit denen der Alkylierungsprodukte (vgl. Tab. 9).

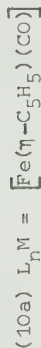


(G1. 20)



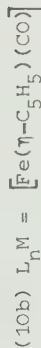
(34)

(10); (11)



(34a). $\text{X} = \text{O}$

$\text{R} = \text{CH}_3$



$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$



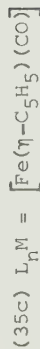
$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$



$\text{R} = \text{CH}_3 \quad \text{X} = \text{O}$



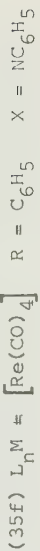
$\text{R} = \text{CH}_3 \quad \text{X} = \text{NC}_6\text{H}_5$



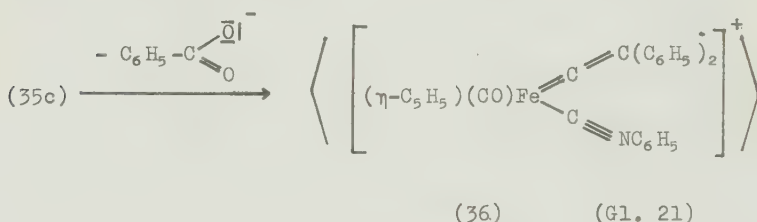
$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{X} = \text{O}$



$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{X} = \text{NC}_6\text{H}_5$



(35c) und (35d) sind im Unterschied zu (35a) oder (35b) zu instabil um isoliert zu werden. Im IR-Spektrum der Reaktionslösung von (10b) und Benzoylchlorid taucht schon bei tiefen Temperaturen sofort eine intensive Absorption bei 2120 cm^{-1} auf, die von einer intermediären Isocyanidspezies (36?) herrühren dürfte. Ihre Entstehungsweise (Gl. 21) stellen wir uns analog zur Herausspaltung von O^{2-} aus den entsprechenden Carbodiimidaddukten mit Phosgen (vgl. Kap. 2.2.) vor, die Diisocyanidkomplexe ^{30,94)} ergibt.



Allerdings erweist sich auch (36) als zu unbeständig, um in Substanz gefaßt zu werden. Dies ist insofern nicht unerwartet, als Vinylidenkomplexe des Typs $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(=\text{C}=\text{CRR}')(\text{L})(\text{L}')]^+$ bisher nur in Kombination mit starken Donorliganden L, L' wie PR_3 oder diphos erhalten wurden ⁹⁶⁾. Im Gegensatz dazu gehen aus der Umsetzung des Pentacarbonylrhenat/Diphenylketen-N-phenylimin-Adduktes (11) sowohl mit Benzoylchlorid (34a) als auch mit Benzimidoylchlorid (34b) die stabilen, kristallinen Verbindungen (35e) bzw. (35f)

hervor (Gl. 20). Deren Lösungs- und Festkörper-IR-Spektren (Tab. 8) zeigen im Carbonylbereich weiterhin das charakteristische Muster einer $[\text{Re}(\text{CO})_4]$ -Stufe, das jedoch gegenüber dem des anionischen Adduktes (11) deutlich nach höheren Wellenzahlen verschoben ist.

In den Massenspektren der Ferra-3-azetidinokomplexe (35) (Tab. 10) erscheint der Molekülpeak mit schwacher (35a) bzw. mittlerer (35b) Intensität. Interessant ist ferner das Auftreten der Ionen $[\text{FeCp}(\text{CO})(\text{CNCH}_3)]^+$, $[\text{FeCp}(\text{CNCH}_3)]^+$ und $[\text{Fe}(\text{CNCH}_3)]^+$. Der Zerfall des Ferra-azetidinringes von (35a) ist in Abb. 1 schematisch wiedergegeben. Die Fragmentierung von (35e) erfolgt im Prinzip gleichartig, jedoch tritt aus dem Rhenacyclus von (35e) und (35f) (Tab. 11) keine Ketenimin-Einheit aus.

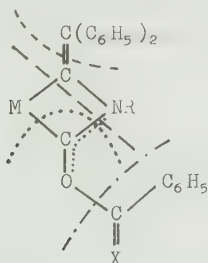


Abb. 1 Fragmentierung des Metallazetidinringes von (35) im Massenspektrometer

Tabelle 8: IR-Spektren $[\text{cm}^{-1}]$ der 1-Metalla-3-azetidin-komplexe (35), (37), (38) und (43)

Verbindung	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{Carben})^{\text{c)}$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=N})$	Sonstige
(35a) ^{a)}	1922sst	1523st	1758st		1128st, br ($\nu(\text{C-O})$)
(35a) ^{b)}	1925sst	1515m	1767m		1130st ($\nu(\text{C-O})$)
(35b) ^{a)}	1918sst	1483st		1686st	1242st, br ($\nu(\text{C-O})$)
(35b) ^{b)}	1925sst	1489st		1688m	
(35e) ^{a)}	2085st, 1997, 1982sst, 1932sst, 1910s (Sch)	1450, 1475, 1498m	1778st		1208sst ($\nu(\text{C-O})$)
(35e) ^{b)}	2085m, 1978sst, 1940st		1770m, br		1205st ($\nu(\text{C-O})$)
(35f) ^{a)}	2074st, 1978, 1958, 1937sst, 1910 (Sch)	1438, 1463st, 1492m		1712st	1235st, br ($\nu(\text{C-O})$)
(35f) ^{b)}	2078st, 1980 (Sch), 1967sst, 1235sst	1460, 1490st		1700m, br	
(37) ^{a)}	2018m, 1958sst, br, 1935 (Sch)	1718, 1663m, br, 1597, 1490st, br, 1378st, br			2160st ($\nu(\text{OCN})$) 1160st, sbr ($\nu(\text{C-O})$)

Fortsetzung der Tabelle 8

Verbindung	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{Carben})^c)$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=N})$	Sonstige
(37b) ^{b)}	2020st, 1960sst, br, 1940(Sch)	1710, 1664, 1598st, 1492, 1385st			2165st($\nu(\text{OCN})$) 1160st, sbr($\nu(\text{C-O})$)
(38a) ^{a)}	1915sst	1511sst, 1300, 1250st			
(38a) ^{b)}	1912st	1510m, br			
(38b) ^{a)}	1910sst	1425, 1308, 1262st			
(38b) ^{b)}	1922st				
(38c) ^{a)}	2082st, 1998, 1970sst, 1930sst, 1883ss(Sch)	1490, 1475, 1438, 1308, 1267st			
(38c) ^{b)}	2085m, 1982sst, 1935st	1498, 1482m			
(43) ^{a)}	2005sst	1509, 1309st			1058sst, br($\nu(\text{BF}_4)$)
(43) ^{b)}	2005st	1517st, 1310m			1058st, br($\nu(\text{BF}_4)$)

a) KBr b) in CH_2Cl_2 c) bzw. Absorptionen des Chelatliganden

Tabelle 9: ^1H -NMR-Spektren der Metalla-3-azetidin-komplexe (35), (37), (38) und (43)
(δ -Werte (ppm))

Verbindung	Solvens	Temp. °C	CH_3 (Ethyl)	NCH_3	C_5H_5	O-CH_2 (Ethyl)	C_6H_5
(35a)	CDCl_3	25		2.46s (3H)	4.20s (5H)		6.8-8.3m (15H)
(35b)	CDCl_3	25		2.07s (3H)	3.80s (5H)		6.8-7.8m (20H)
(35e)	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	25					6.7-8.0m
(35f)	CDCl_3	25					6.2-7.4m
(37)	CDCl_3	25		3.05	4.56		6.8-7.8m
(38a)	CDCl_3	25	1.30t(3H) (J 7.5Hz)	2.17s (3H)	4.13s (7H)	4.23q(J 7.5Hz)	6.6-7.7m (10H)
(38b)	CDCl_3	25	1.30t(3H) (J 7.5Hz)		4.27s (7H)	4.37q(J 7.5Hz)	6.4-7.7m (15H)

Fortsetzung von Tabelle 2

Verbindung	Solvens	Temp. °C	CH ₃ (Ethyl)	NCH ₃	C ₅ H ₅	O-CH ₂ (Ethyl)	C ₆ H ₅
(32c)	CDCl ₃	25	1.30t (3H) (6.4Hz)			4.30q (J 6.4Hz) (2H)	6.6-7.2m (15H)
(43)	CD ₃ CN	25	1.16t (J 7.1Hz)		4.63s	4.83q	6.6-7.6m (16H) a)
(43)	CD ₃ CN	78	1.53t (3H)		5.00s (7H)		6.5-7.4m
			1.34t (3H)		4.78s (br) (7H) b)		

a) einschließlich verdecktem Benzhydryl-H-Signal

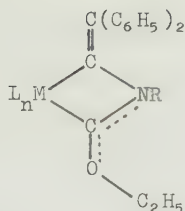
b) einschließlich O-CH₂-CH₃-Quartett

Tabelle 10: Massenspektren der Ferra-3-azetidin-
komplexe (35a) und (35b)

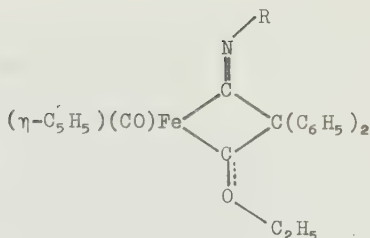
Ion	(35a)		(35b)	
	m/e	Int. %	m/e	Int. %
M^+	489	3	564	16
$[M-(CO)]^+$	461	7	536	89
$[M-(OPh)]^+$			471	100
$[FeCp(Ph_2CCNCH_3)(CNPh)]^+$			431	66
$[FeCp(Ph_2CCNCH_3)]^+$	328	3	328	7
$[FeCp(CO)(C_2Ph_2)]^+$	327	18		
$[FeCp(C_2Ph_2)]^+$	299	4	299	4
$[Fe(CO)(Ph_2CCNCH_3)]^+$	291	6		
$[FeCp(CNPh)]^+$			224	11
$[Ph_2CCNCH_3]^+$	207	100	207	4
$[FeCp(CO)(CNCH_3)]^+$	190	7		
$[FeCp(CNCH_3)]^+$			162	4
$[FeCp(CO)]^+$	149	75	149	7
$[FeCp]^+$	121	23	121	31
$[Fe(CNCH_3)]^+$	97	29		
Fe^+	56	30	56	6

Tabelle 11: Massenspektren der Rhena-3-azetidin-
komplexe (35e) und (35f) (70eV)

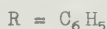
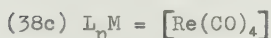
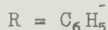
Ion	(35e)		(35f)	
	m/e	Int. %	m/e	Int. %
M^+	701	9	776	91
$[M-CO]^+$	673	4	748	50
$[M-2CO]^+$	645	9	720	68
$[M-3CO]^+$	617	14	692	100
$[M-PhCO]^+$	596	7		
$[M-4CO]^+$	589	7	664	55
$[Re(CO)_4(Ph_2CCNPh)]^+$	568	21		
$[Re(Ph_2CCNPh)(CNPh)]^+$			558	77
$[Re(CO)_3(Ph_2CCNPh)]^+$	540	36		
$[Re(Ph_2CCNPh)]^+$	456	25	456	68
$[Re(CO)_3PhC(NPh)]^+$			450	32
$[Re(CO)_5(CNPh)]^+$	430	53	430	9
$[Re(CO)_4(CNPh)]^+$	402	46	402	5
$[Re(CO)_3(CNPh)]^+$	374	36	374	27
$[Re(CO)_5]^+$	327	23	327	18
$[Re(CO)(CNPh)]^+$	318	20	318	14
$[Re(CNPh)]^+$	290	15	290	5
$[ReNPh]^+$	278	100		
$[Ph_2CCNPh]^+$	269	100	269	9
Re^+	186	24	186	9



(38)



(39)



Auch die 1H -NMR- (Tab. 9) und ^{13}C -NMR-Spektren (Tab. 12) stützen unseren Strukturvorschlag eines Metallazetidinringes mit N,O-Carbengruppierung und exocyclischer CC-Doppelbindung. So zeigt die chemische Verschiebung der CH_2 -Protonen, daß die Ethylierung wie erwartet tatsächlich am Carbamoyl-Sauerstoffatom erfolgt ist ⁷⁸⁾. Besonders aufschlußreich ist jedoch, daß sich in den ^{13}C -NMR-Spektren der beiden Eisenverbindungen (38a) und (38b) außer den Ethyl- und NCH_3 -Kohlenstoffen kein weiteres Signal eines sp^3 -C-Atoms findet, wie dies für die wahrscheinlichste Alternativstruktur (39) zu fordern wäre. Stattdessen kann ein überzähliges neuntes unter den acht zu erwartenden Phenyl-C-Signalen von (38a) mit

Tabelle 12: ^{13}C -NMR-Spektren (δ -Werte (ppm), CDCl_3) von (38a) und (38b)

Verbindung	C(Carben)	CO	Fe(C)Vinyl	$=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$; NC_6H_5	C_5H_5	OCH ₂	NCH ₃	CH ₃
(38a)	229.3	223.2	152.3	145.9 143.1 131.0 129.8 128.7 127.6 126.8 125.6 124.5	81.4	71.3	33.1	15.2
(38b)	233.5	222.9	151.3	146.4 141.6 137.2 130.7 130.4 130.2 127.3 127.0 126.8 125.4 124.8 124.6	81.7	72.1		15.0

Vorbehalt dem olefinischen Diphenylmethylen-C-Atom zugeordnet werden.

In den Massenspektren von (38a) und (38b) (Tab. 13) erscheinen die Linien der Molekülionen mit mittlerer Intensität. Bemerkenswert sind ferner die Ionen $[\text{FeCp}(\text{Ph}_2\text{CCNR})]^+$, $[\text{FeCp}(\text{C}_2\text{Ph}_2)]^+$ und $[\text{FeCp}(\text{COEt})]^+$ (?), deren Entstehung auf mehrere, parallel ablaufende Fragmentierungsprozesse im Chelatteil des Moleküls zurückzuführen ist (Abb. 2).

Im Massenspektrum von (38c) (Tab. 14) stellt das Molekülion, das in Folge vier Carbonylgruppen verliert, den Basispeak dar. Auch hier treten Ionen wie $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{COEt})]^+$, $[\text{Re}(\text{CO})(\text{Ph}_2\text{CCNPh})]^+$ und $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{C}_2\text{Ph}_2)]^+$ auf.

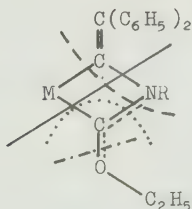


Abb. 2 Metallazetidinring-Fragmentierungen von (38) im Massenspektrometer

Weder durch Aufpressen von Kohlenmonoxid (200 at) noch durch Erhitzen mit Triphenylphosphan oder Cyclohexylisocyanid ließ sich eine CO-Insertion in die M-C(Vinyl)-

Tabelle 13: Massenspektren der Ferra-3-azetidinkomplexe
(38a) und (38b) (70eV)

Ion	(38a)		(38b)	
	m/e	Int. %	m/e	Int. %
M^+	413	20	475	21
$[M-(CO)]^+$	385	32	447	14
$[FeCp(Ph_2CCNR)]^+$	328	83	390	49
$[FePh_2CCNR]^+$			325	9
$[FeCp(COPh_2)]^+$	299	8	299	17
$[FeCp(CPh_2)]^+$	287	14	287	42
$[FeCp(RNCOEt)]^+$ oder $[Ph_2CCNR]^+$	207	7	269	13
$[FeCp(COEt)]^+$ oder $[COPh_2]^+$	178	10	178	100
$[CPh_2]^+$	166	51	166	30
$[Fe(CNPh)]^+$			159	9
$[FeCp(CO)]^+$	149	3	149	7
$[FeCp]^+$	121	100	121	30
Fe^+	56	17	56	28

-Bindung von (38b) bzw. (38c) erzwingen ⁹⁷⁾, ebensowenig reagiert $Pt(C_2H_4)(PPh_3)_2$ in siedendem Dichlormethan mit (38b). In allen Fällen konnte die Metallazetidin-Verbindung (38) praktisch quantitativ aus den Reaktionsansätzen zurückgewonnen werden.

Tabelle 14: Massenspektrum des Rhena-3-azetidinkomplexes (38c) (70eV)

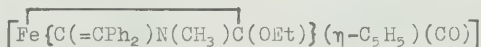
Ion	m/e	Int. %
M^+	625	100
$[M-CH_3]^+$	610	5
$[M-CO]^+$	597	14
$[M-C_2H_5]^+$	596	14
$[M-OEt]^+$	580	5
$[M-2CO]^+$	569	41
$[M-3CO]^+$	541	27
$[M-4CO]^+$	513	27
$[Re(CO)(Ph_2CCNPh)]^+$	483	32
$[Re(CO)_4(CPh_2)]^+$	476	9
$[Re(CO)_4(CPh_2)]^+$	464	5
$[Re(Ph_2CCNPh)]^+$	455	46
$[(OC)_4Re(COEt)]^+$	355	9
$[Ph_2CCNPh]^+$	269	14
Re ⁺	186	46

1.5.2. Röntgenstrukturanalyse von $[\eta\text{-Carbonyl,}-$
 $1\text{-}(\eta\text{-cyclopentadienyl})]\text{-(2-ethoxycarbena)-}$
 $\text{-N-methyl-}[4\text{-(1'1'-diphenyl)methyliden}]\text{ferra-}$
 -3-azetidin

Um den endgültigen Beweis für die aufgrund der IR-,
massen- und NMR-spektroskopischen Daten vorgeschlagene
Metallaazetidinstruktur der Komplexe (35) und (38)
zu erbringen, wurde von $[\text{Fe}\{\text{C}(=\text{CPh}_2)\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\}\text{-}$
 $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})]$ (38a) eine Röntgenstrukturanalyse durch-
geführt. Für röntgenographische Zwecke geeignete Ein-
kristalle von (38a) konnten durch Umkristallisation
aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$ (1/5) bei -20°C erhalten werden.
Die Dichte wurde nach der Schwebemethode ($\text{CCl}_2\text{F}_2\text{-CCl}_2\text{F}/$
 $n\text{-Pentan}$) bestimmt. Drehkristall-, Weissenberg- und
Präzessionsaufnahmen ergaben vorläufige Zellparame-
ter und zeigten, daß die Verbindung im orthorhom-
bischen System kristallisiert. Zur genauen Bestimmung
der Intensitäten der Reflexe wurde ein Kristall der
Größe $0.44 \times 0.14 \times 0.13$ mm auf ein automatisches
Vierkreisdiffraktometer (Philips PW 1100, $\text{Ag-K}_\alpha\text{-}$
 -Strahlung) montiert. Es wurden 1986 "beobachtete"
Reflexe ermittelt. Gitterkonstanten und andere Kristall-
daten finden sich in Tabelle 15, wichtige intramole-
kulare Abstände und Winkel in Tabelle 16/17. Eine
Patterson-Synthese erbrachte die Lage des Fe-Atoms,
die übrigen Nichtwasserstoffatome wurden in sukzessiven

Fourier-Synthesen lokalisiert. Einer Differenzen-Fourier-Synthese konnten in einem späteren Stadium alle Wasserstoff-Positionen entnommen werden. Alle Rechnungen wurden mit dem SHELX-76-Programm ⁹⁸⁾ an einem TR 440 Rechner durchgeführt, die Abb. 3 mit dem Programm ORTEP ⁹⁹⁾ erstellt. Eine abschließende gewichtete Verfeinerung unter Verwendung aller Daten führte zu einem Übereinstimmungswert von $R_W = 0.0602$ ($R = 0.0773$).

Tabelle 15: Kristalldaten von



Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca (Nr. 61)
Gitterkonstante	a 9.704(4) Å
	b 16.199(7) Å
	c 26.384(8) Å
Zellvolumen	V 4147.4 Å ³
Moleküle/Zelle	Z = 8
Dichte	d_{exp} 1.30, d_{ber} 1.324 g/cm ³
linearer Absorptions-	
koeffizient	$\mu(\text{Ag-K}_\alpha)$ 3.89 cm ⁻¹
Wellenlänge	$\lambda_{\text{Ag-K}_\alpha}$ 0.5596 Å

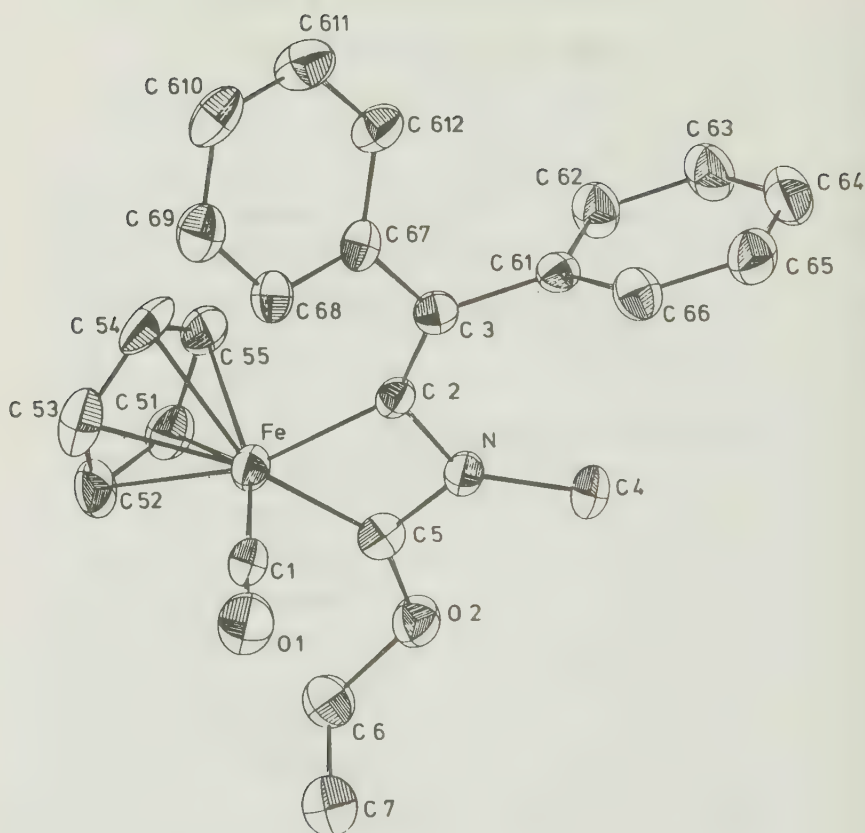


Abb. 3 Molekülstruktur von (38a). Die Schwingungs-
ellipsoide repräsentieren 30 % der Aufent-
haltungswahrscheinlichkeit.

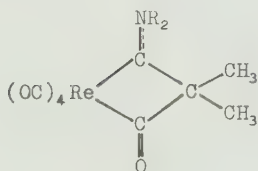
Tabelle 16/17: Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel

Abstände (Å)		Winkel (in Grad)	
Fe - C(51)	2.116(7)	C(5) - Fe - C(1)	91.7(3)
Fe - C(52)	2.106(7)	C(2) - Fe - C(5)	66.0(2)
Fe - C(53)	2.101(7)	O(2) - C(5) - Fe	142.6(5)
Fe - C(54)	2.080(7)	N - C(5) - O(2)	115.4(5)
Fe - C(55)	2.097(7)	C(7) - C(6) - O(2)	110.8(6)
Fe - C(1)	1.723(7)	C(2) - N - C(5)	99.6(4)
Fe - C(2)	1.993(5)	N - C(2) - Fe	92.4(3)
Fe - C(5)	1.877(6)	C(2) - Fe - C(1)	93.1(3)
C(1) - O(1)	1.155(8)	O(1) - C(1) - Fe	178.4(6)
C(5) - O(2)	1.339(7)	N - C(5) - Fe	101.9(4)
C(5) - N	1.320(7)	C(6) - O(2) - C(5)	116.1(5)
C(6) - O(2)	1.463(8)	C(4) - N - C(5)	126.5(5)
C(6) - C(7)	1.464(10)	C(2) - N - C(4)	133.6(5)
N - C(4)	1.482(7)	C(3) - C(2) - Fe	142.0(4)
N - C(2)	1.442(7)	C(3) - C(2) - N	125.6(5)
C(2) - C(3)	1.329(8)	C(67) - C(3) - C(2)	121.6(5)
C(3) - C(61)	1.498(8)	C(61) - C(3) - C(2)	122.5(5)
C(3) - C(67)	1.487(8)	C(67) - C(3) - C(61)	115.7(5)
Mittelwerte:			
Fe - C(η -C ₅ H ₅)	2.100		
C - C(η -C ₅ H ₅)	1.400		
C - H(η -C ₅ H ₅)	0.990		
C - C(C ₆ H ₅)	1.384		
C - H(C ₆ H ₅)	1.005		

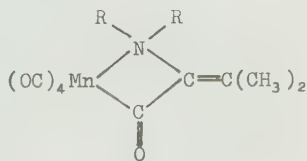
Das aus $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]^-$, Ketenimin und Et^+ synthetisierte (38a) hat die postulierte 1-Ferra-3-azetidin-Struktur (Abb. 3). Dabei setzt sich der viergliedrige Metallacyclus aus den Baueinheiten eines α -metallierten Enamins und eines N,O-Carbens zusammen, die über das gemeinsame N-Atom verknüpft sind. Cyclopentadienyl- und CO-Ligand vervollständigen die pseudotetraedrische Umgebung des Fe-Atoms, das damit (ebenso wie im anionischen Addukt (10) und in (35)) chiral ist.

Da sich die beiden Ring-C-Atome von (38a) in unterschiedlichen Bindungszuständen (Carben/Vinyl) befinden, kommt es zu einer Verzerrung der C_{2v} -Symmetrie des Ringes, die sich vor allem in unverhältnismäßig kurzen Abständen um den Carbenkohlenstoff C(5) äußert. Dieser sucht offenbar sein Elektronendefizit durch ausgedehnte π -Wechselwirkungen mit allen drei Bindungspartnern zu decken, wobei die Metallkomplexkomponente erfolgreich mit dem bekannt guten π -Donorvermögen des Aminsubstituenten konkurriert und somit zu einer sehr kurzen Fe-C(Carben)-Bindung ($d(\text{Fe-C}) = 1.877(6) \text{ \AA}$) Anlaß gibt. Die Vierringgeometrie in (38a) fordert erhebliche Abweichungen von den idealen (sp^2)-Winkeln, die mit -27.6° am Vinyl-C-Atom ihr Maximum erreichen. Die hohe Ringspannung kommt auch in den sehr kurzen nichtbindenden Fe-N($2.508 \text{ \AA}$) und C(2)-C(5)-Abständen ($2.110 \text{ \AA}$) zum Ausdruck. Der Chelat-

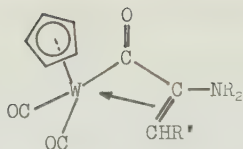
ring ist planar, keines der vier Ringatome weicht mehr als 0.015 Å aus der besten Ebene ab. Auch bei Hinzunahme der ringständigen Substituentenatome resultiert ein fast ebenes Gebilde, gegen das die Diphenylmethylengruppierung (C(67),C(3),C(61)) um 12 ° und die COEt-Ebene (C(5),C(2),C(6)) um nur 8 ° verdreht sind. Die Elementarzelle enthält acht Moleküle (38a), deren sämtliche Atome allgemeine Lagen besetzen. Die Kristallpackung wird ausschließlich von Van-der-Waals-Kontakten bestimmt. Interessanterweise wird dieser 1-Metalla-3-azetidin-Strukturtyp in keinem der "isomeren" Produkte aus Carbonylmetallaten und α-Chlorenaminen bzw. Ketenimmoniumchloriden ⁴⁰⁾ oder Hydridokomplexen und Inaminen ⁴⁴⁾ realisiert, die vornehmlich IR- und NMR-spektroskopisch als Metallacyclobutan- (40) bzw. als η^2 (CN)-Acyl- (41) und η^3 (C,C,C)-Aminoacryloylsysteme (42) charakterisiert wurden.



(40)

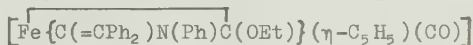


(41)

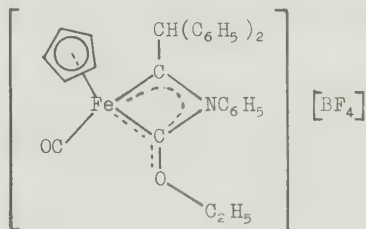


(42)

1.5.3. Darstellung eines kationischen Dicarbenchelatekomplexes durch C-Protonierung von



Bei Protonierung von (38b) mit überschüssiger $\text{H}[\text{BF}_4]$ entsteht eine orangefarbene, in fester Form luftstabile Substanz, der wir Struktur (43) zuschreiben.



(43)

Die N,O-Carbengruppierung in (38b) läßt sich also im Unterschied zur Carbamoylgruppierung im anionischen Addukt (10) protisch nicht mehr spalten, vielmehr

wird die Diphenylvinyl- in eine Benzhydrylcarben-
-Funktion überführt.

Das IR-Spektrum (Tab. 8) zeigt dementsprechend wieder nur eine scharfe $\nu(\text{CO})$ -Bande, die 95 Wellenzahlen über der im Ausgangsprodukt (38b) liegt. Daneben dominieren die $\nu(\text{BF}_4)$ - und zwei "Carben"-Absorptionen, für die wir jedoch das gesamte, vermutlich stark schwingungsgekoppelte π -Elektronensystem des Dicarben-chelatliganden verantwortlich machen.

Daß die infolge der Häufung elektronegativer Gruppen an sich schon starke Elektronenverarmung im Ferracyclus von (38b) durch die Protonierung noch zunimmt, signalisieren auch die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 9), in denen sowohl die $\eta\text{-C}_5\text{H}_5$ -Absorption als auch die der OCH_2 -Gruppe um 0.5 ppm tieffeldverschoben erscheinen.

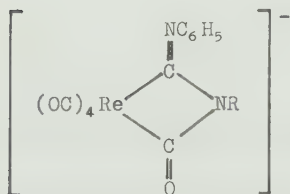
Nachdem das N-lone pair die Stabilisierung des neu-geschaffenen (Benzhydryl)-Carbenzentrums mitübernehmen muß, sollte neben der Metallkomponente auch die Sauerstofffunktion in verstärktem Maße als π -Donor beansprucht werden. Dann ist aber eine größere $\text{C}\equiv\text{O}(\text{Et})$ -Bindungsordnung bzw. eine höhere $\text{C}\equiv\text{O}(\text{Et})$ -Rotationsbarriere zu erwarten, wie sie auch tatsächlich durch das Auftreten von Isomeren (cis/trans-Stellung der Et- und Fe-Substituenten an der $\text{C}\equiv\text{O}$ -Bindung) bei Raumtemperatur angezeigt wird. Die zwei $\eta\text{-C}_5\text{H}_5$ -Signale bei 4.63 und 5.00 ppm (Intensitätsverhältnis 1/2)

zeigen ebenso wie die beiden Tripletts der OCH_2CH_3 -Methylgruppen bei $+ 78^\circ\text{C}$ Koaleszenz, die dazugehörige Aktivierungsenergie wird zu 75 ± 2 KJ/mol berechnet. Dies ist gemessen an den Werten für neutrale Monocarbonkomplexe des Typs $[\text{Cr}\{\text{C}(\text{OR})\text{R}'\}(\text{CO})_5]$ ^{100,101}) auffallend hoch und wohl ausschließlich elektronisch, d.h. hier mit dem starken Elektronendefizit im kationischen Dicarbonkomplex zu erklären. Die Röntgenstrukturanalyse von (38a) ergab jedenfalls keinerlei Anhaltspunkte für eine sterische Behinderung der Rotation um die $\text{C}\equiv\text{O}(\text{Et})$ -Bindung.

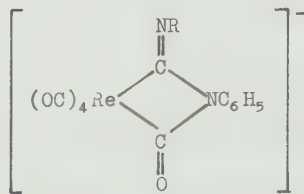
2. Umsetzung von Carbodiimiden mit Pentacarbonyl- rhenat

2.1. Adduktbildung und Monoprotonierung unter Erhalt der 1-Rhena-3-azetidinstruktur

Die Reaktion von $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ mit Carbodiimiden $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{C}=\text{NR}$ ((44a) $\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7$, (44b) $\text{R} = t\text{-C}_4\text{H}_9$) in Tetrahydrofuranlösung läßt sich IR-spektroskopisch verfolgen. Im Verlauf von sechs Stunden (44a) bzw. drei Monaten (44b) ist die $\nu_{\text{as}}(\text{NCN})$ -Absorption des freien Carbodiimids ebenso wie das Absorptionsmuster des Carbonylmetallates verschwunden. Gleichzeitig wachsen neue $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2058 (st), 1950 (sst) und 1905 (sst) cm^{-1} sowie eine breite und stark strukturierte Bande bei 1570 cm^{-1} heraus. Dieser Befund ist nur mit einer cyclischen Carbamoyl-Chelatstruktur der gebildeten Addukte $[\text{Re}\{\text{C}(\text{NPh})\text{N}(\text{R})\text{C}(\text{O})\}(\text{CO})_4]^-$ (45) ((45a) $\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7$, (45b) $\text{R} = t\text{-C}_4\text{H}_9$) vereinbar, aus der heraus sich auch das Reaktionsverhalten der Spezies (vgl. Kap. 2.2.) erklärt.



(45α)

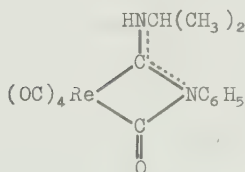


(45β)

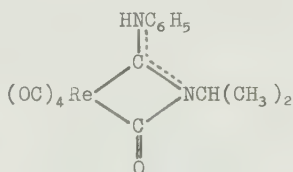
Im vorliegenden Fall unsymmetrischer Carbodiimide lassen sich jedoch zwei Strukturen (45 α) und (45 β) formulieren, zwischen denen wir anhand der verfügbaren Daten zunächst nicht unterscheiden können. Es ist denkbar, daß beide Isomeren nebeneinander auftreten oder sich leicht ineinander umwandeln, wozu lediglich ein Aufgehen der Carboxamid-Bindung, Rotation um die Re-C(Formamidin)-Bindung und erneuter Ringschluß erforderlich wären. Prozesse dieser Art spielen bei der Diaminocarben-Komplexbildung aus cis-[Mn(CO)₄(CNCH₃)₂]⁺ und Methylamin eine Rolle, bei der nachweislich zunächst eine Carbamoylspezies entsteht ¹⁰²⁾ und erst in einer Folgereaktion die Aminmolekel vom Carbonyl- auf den Isocyanidliganden übertragen wird. Analoge Uebertragungsmechanismen, bei denen sich intermediär Chelatvierringstrukturen ausbilden, sind für die "Mobilität von Amins substituenten" in Carben/Isocyanid-Komplexen verantwortlich gemacht worden ^{103,104)}. Im Gegensatz zu den Carbonylmetallat/Ketenimin-Addukten (10), (11) gelang es nicht, die Pentacarbonylrhenat/Carbodiimid-Addukte (45) in fester Form als Tetra-n-butylammonium-Salze zu isolieren.

Bei Protonierung des anionischen Adduktes (45a) in Tetrahydrofuran mit einem Äquivalent HCl entsteht ein Neutralkomplex (46). Ueberraschend zeigt dessen Festkörper- wie Lösungs-IR-Spektrum (Tab. 18) im

Carbonylbereich nach wie vor das charakteristische Muster einer $\text{Re}(\text{CO})_4$ -Stufe, das gegenüber dem Ausgangsprodukt (45a) jedoch deutlich nach höheren Wellenzahlen verschoben ist. Daneben erscheinen eine $\nu(\text{NH})$ -Absorption bei 3120 cm^{-1} (KBr) und zwei starke Schwingungen des Carben-Chelatliganden bei 1670 und 1549 cm^{-1} (KBr). Aufgrund dieser Daten nehmen wir an, daß die Protonierung von (45a) am Stickstoffatom der exocyclischen CN-Doppelbindung unter Retention des Rhena- β -azetidinringes erfolgt. In Anbetracht der Säureempfindlichkeit der Carbamoylbindung ⁶⁷⁾ ist dieses Ergebnis unerwartet.



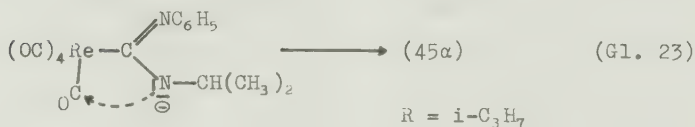
(46α)



(46β)

Im bei Raumtemperatur aufgenommenen ^1H -NMR-Spektrum (Tab. 19) findet man ein Dublett für die Methylenprotonen der Isopropylgruppe bei 1.35 ppm . Bei Vorliegen des Isomeren (46α) würde das N-lone pair der Isopropylaminofunktion zur Stabilisierung des Carbenkohlenstoffes herangezogen, somit sollte eine gehinderte Rotation um die $\text{C}=\text{NH}(\text{i-C}_3\text{H}_7)$ -Bindung

resultieren. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bis auf -31°C gekühlter Proben von (46) zeigten jedoch keine Anzeichen einer Verbreiterung bzw. weiteren Aufspaltung des Methylsignals zum Doppel-Dublett. Vielmehr bleibt dieses Signal im Temperaturbereich von -31°C bis $+60^\circ\text{C}$ ebenso unverändert wie allerdings auch die Resonanzlinien der Phenylprotonen. Damit dürfte (46) eher in Form des Isomeren (46 β) vorliegen. Ueberdies ist es wahrscheinlicher, daß das basischere Stickstoffatom im Primärprodukt (47), also das isopropyl-N-Atom einen benachbarten Carbonylliganden angreift (Gl. 23), als daß der Ringschluß über das phenylsubstituierte Stickstoffatom erfolgt, d.h. (45a) dürfte in der " α -Form" (45 α) vorliegen.

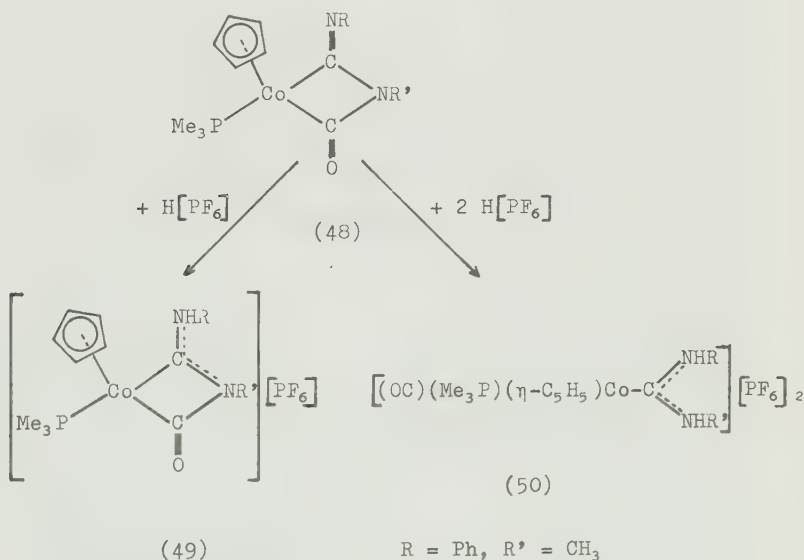


(47)

Im Massenspektrum von (46) (Tab. 20) erscheint das Molekülion, das in Folge vier Carbonylgruppen verliert, mit hoher Intensität. Daneben treten die Massenlinien von $[\text{Re}(\text{CO})_n\text{CNC}_6\text{H}_5]^+$ und $[\text{Re}(\text{CO})_n\text{NC}_6\text{H}_5]^+$ $n = 0 - 4$ auf, deren Entstehung auf mehrere, parallel ablaufende Fragmentierungsprozesse im Chelatteil des

Moleküls zurückzuführen ist. Das Fragmentierungsschema von (46) ist in Abb. 4 skizziert.

H. Werner et al.¹⁰⁵⁾ gelangten durch Umsetzung des elektronenreichen Isocyanidkomplexes $\text{Co}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CNR})(\text{PMe}_3)$ mit Isocyanaten zum neutralen Cobalta- β -azetidin-komplex (48). Bei dessen Monoprotonierung (Gl. 24) bildet sich der kationische Cobaltacyclus (49); bei Diprotonierung erfolgt Ringöffnung zum Diaminocarbonkomplex (50) (vgl. Kap. 2.2.1.).



(Gl. 24)

Tabelle 18: IR-Spektren $[\text{cm}^{-1}]$ der Rhena-3-azetidinokomplexe (45) und (46), der Diamino-carbenkomplexe (51) sowie der Isocyanidkomplexe (53) und (55)

Verbindung	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$	ν "Carben" a)	ν_{PF_6}
(45a) b)			2058st, 1952sst, br 1905sst	1575st, br	
(45b) b)			2058st, 1950sst, br 1905sst	1569sst, br	
(46) c)	3120m, sbr		2086st, 1996sst 1973Sch, 1948sst	1670st, 1549st, br	
(46) d)	3310s		2090st, 1990sst, br 1946sst	1710m, br 1560st, br	
(51a) c)	3405m		2156m, 2083m	1539st, br	840sst, br
	3305s		2030sst, br		
(51a) d)	3415s		2166m, 2100m	1533m-st, br	848sst
	3325ss		2048sst		

Fortsetzung der Tabelle 18:

Verbindung	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$	ν "Carben" a)	νPF_6
(51b) c)	3410m 3370m		2147st, 2105Sch 2040sst, br	1528st, br	830sst, br
(51b) d)	3410s 3385s		2142r, 2103s 2035sst	1525m	830sst
(53) c)		2218m	2160st, 2057sst		837sst, br
(53) d)		2220s	2160m, 2062sst		842st
(55) c)		2224st, 2199st	2127st, 2040sst, br		838sst, br
(55) d)		2230s, 2198m	2120st, 2040sst, br		842sst

a) bzw. Absorptionen des Chelatliganden b) $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}$ -Salz in THF c) KBr d) in CH_2Cl_2

Tabelle 19: ^1H -NMR-Spektren (δ -Werte (ppm)) des Rhena-3-azetidin-komplexes (46), der Diaminocarbenkomplexe (51) sowie der Isocyanidkomplexe (53) und (55) bei 25 °C

Verbindung	Solvens	CH_3	$\text{CH}(\text{Isopropyl})$	NH	C_6H_5
(46)	CDCl_3	1.35 d (6H) $J = 6.0 \text{ Hz}$	4.00 ^a (1H)	6.65 s (1H)	7.0 - 7.9 m (5H)
(51a)	CD_3CN	1.26 "t" b) (6H) $J = 6.5 \text{ Hz}$	4.00 (1H) $J = 6.0 \text{ Hz}$	8.50 s (1H)	7.1 - 7.6 m (6H) c)
(51b)	CD_3CN	1.56 s (9H)		7.59 s, br 8.30 s, br	7.45 s (5H)
(53)	CD_3CN				7.57 s
(55)	CD_3CN	1.50 t d) (6H) $J_{\text{HH}} = 6.0 \text{ Hz}$ $J_{\text{NH}} = 2.5 \text{ Hz}$	4.26 m (1H) $J_{\text{HH}} = 4.6 \text{ Hz}$ $J_{\text{NH}} = 2.6 \text{ Hz}$		7.53 s (5H)

a) unaufgelöstes Multipllett b) Pseudotriplett bestehend aus zwei überlagerten Dubletts

c) enthält ein darunterliegendes NH d) Doppeltriplett wegen zusätzlicher NH-Kopplung

Tabelle 20: Massenspektrum des Rhena-3-azetidinokomplexes (46) (70 ev)

Ion	m/e	Int. %	Ion	m/e	Int. %
M^+					
$[M-CO]^+$	487	79	$[Re(CO)_2(CNPh)]^+$	345	44
$[M-2CO]^+$	459	18	$[Re(CO)_2(NPh)]^+$	333	31
$[M-NC_3H_7]^+$	431	13	$[Re(CO)_5]^+$	326	4
$[M-CNC_3H_7]^+$	430	45	$[Re(CO)(CNPh)]^+$	317	17
$[M-3CO]^+$	418	6	$[Re(CO)(NPh)]^+$	305	31
$[M-OCNC_3H_7]^+$	403	16	$[Re(CO)_4]^+$	298	6
$[Re(CO)_4(NPh)]^+$	402	56	$[ReCNPh]^+$	289	23
$[M-CNPh]^+$	389	87	$[Re(NPh)]^+$	277	21
$[M-4CO]^+$	384	11	$[Re(CO)_3]^+$	270	6
$[Re(CO)_3CNHPh]^+$	375	11	$[Re(CO)_2]^+$	242	3
$[Re(CO)_3(NPh)]^+$	374	65	$[Re(CO)]^+$	214	3
$[Re(HPPhNCNC_3H_7)]^+$	361	38	Re ⁺	186	3
	347	10	$[HPPhNCNC_3H_7]^+$	161	100

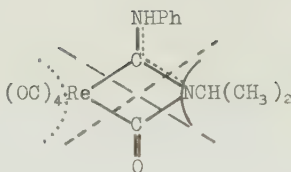


Abb. 4 Fragmentierung von (46) im Massenspektrometer

2.2. Darstellung von Diaminocarben- und Isocyanidkomplexen

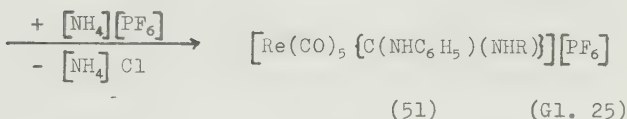
2.2.1. Synthese von Diaminocarbenkomplexen

Bei Protonierung der Addukte (45) mit zwei Äquivalenten HCl (Gl. 25) wird der Vierring an der C-N(Carboxamid)-Bindung gespalten. Die resultierenden Diaminocarbenkomplexe (51) werden zweckmäßig in Form ihrer Hexafluorophosphate isoliert.

Die Komplexe (51) sind weiße, luftstabile Substanzen, die in polaren Lösungsmitteln wie Aceton, Dichlormethan und Tetrahydrofuran gut, in Diethylether, Kohlenwasserstoffen und Wasser schlecht löslich sind.

Die IR-Spektren von (51) (Tab. 18) sind gekennzeichnet durch zwei scharfe $\nu(\text{NH})$ -Banden im Bereich von $3410 - 3300 \text{ cm}^{-1}$, drei $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen bei

2150 (A_1) cm^{-1} , 2100 (B_1) cm^{-1} und 2040 (E) cm^{-1} sowie eine breite Bande um 1540 cm^{-1} , die wir der $\nu_{\text{as}}(\text{N}=\text{C}=\text{N})$ -Schwingung des Carbenliganden zuordnen.



a) $\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7$

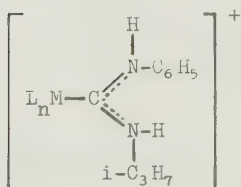
b) $\text{R} = t\text{-C}_4\text{H}_9$

Das ^1H -NMR-Spektrum von (51a) (Tab. 19) zeigt bei 25 $^\circ\text{C}$ anstelle des für die Methylprotonen der Isopropylgruppe erwarteten Dubletts ein Triplet bei 1.26 ppm. Wie bereits früher in unserem Arbeitskreis am entsprechenden Diaminocarben-Eisenkomplex

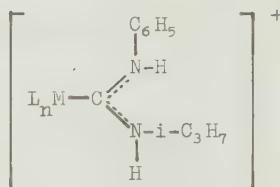
$$\left[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2 \{ \text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{NH}(i\text{-C}_3\text{H}_7) \} \right] [\text{PF}_6] \quad (52)$$

durchgeführte temperaturabhängige ^1H -NMR-Untersuchungen ⁹⁴⁾ ergaben, besteht dieses Triplet in Wirklichkeit aus zwei überlagerten Dubletts. Für diese Signalverdoppelung ist zweifellos die bereits mehrfach an Heteroatom-stabilisierten Carbenkomplexen festgestellte gehinderte Rotation um die C(Carben)-Heteroatom-Bindungen (hier C-N-Bindungen) verant-

wortlich, wobei als Rotationsisomere aus sterischen Gründen lediglich (A) und (B) mit jeweils "exo-endo"-Anordnung der N-Substituenten in Betracht kommen 104,106-108).



(A)



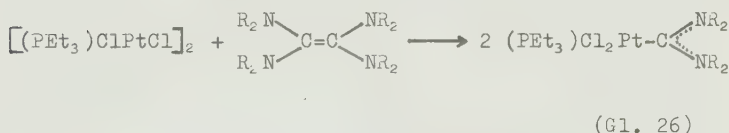
(B)

Im Tieftemperaturspektrum (-30°C) von (52) ist dieses Doppeldublett gut zu erkennen, bei $+80^\circ\text{C}$ koaleszieren die beiden Dubletts zu einem. Im Gegensatz dazu erbrachten $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen an (51a) in einem Temperaturbereich von -55°C bis $+80^\circ\text{C}$ weder eine weitere Aufspaltung des Pseudotripletts bei tiefen Temperaturen, noch einen Hinweis auf eine raschere Umwandlung der Rotameren ineinander bei höheren Temperaturen, d.h., die Rotationsbarriere muß bei (51a) höher liegen als bei (52).

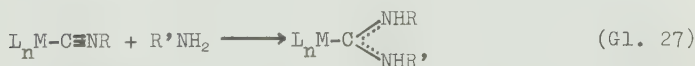
Im Unterschied zu (51a) liegt (51b) offenbar nicht als Stereo-Isomerengemisch vor. Sein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt die erwarteten vier Singuletts für die $t\text{-C}_4\text{H}_9$ -, die beiden NH- und die Phenylprotonen. Vermutlich

kann der sperrige t-Butylrest nur mehr die exo-Position, mit ebenfalls exoständigem C_6H_5NH , einnehmen.

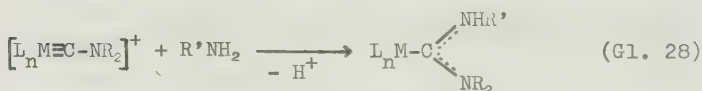
In der Literatur sind einige andere Verfahren zu Darstellung von Diaminocarbenkomplexen beschrieben. Die Synthese von $Fe(CO)_4 \{C(NHCH_3)_2\}$ durch Insertion von Dimethylcarbodiimid in die Metall-Wasserstoff-Bindung von $H_2 [Fe(CO)_4]$ faßt die beiden Reaktionsschritte, Adduktbildung und Protonierung, in einen einzigen zusammen ¹⁰⁶⁾. Allgemein sind Diaminocarbenkomplexe mit sekundären Aminogruppen durch Umsetzung geeigneter Metallverbindungen mit Tetrakis-dialkylaminoethylenen (Gl. 26) gut zugänglich ¹⁰⁹⁾.



Ein bequemer Weg zu Diaminocarbenkomplexen bietet sich in der erstmals von R.L. Richards et al. ⁸⁰⁻⁸²⁾ aufgefundenen Addition von Aminen an koordiniertes Isocyanid ^{103,104,107,108,110,111)} (Gl. 27).



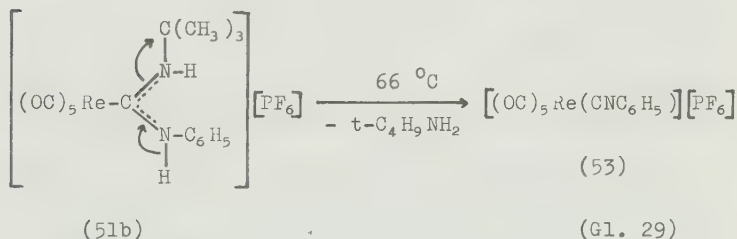
Die Reaktion erfolgt immer dann, wenn durch die Bindung an ein elektropositives Metall oder durch einen elektronenziehenden Substituenten R die CN-Bindung des Isocyanides genügend aktiviert und das Amin ausreichend basisch ist. So hat sich gezeigt, daß Alkylamine an Arylisocyanide des zweiwertigen Palladiums rasch, umgekehrt Arylamine an Palladium-Alkylisocyanid-Verbindungen nur langsam oder überhaupt nicht mehr addiert werden können ¹¹²⁾. Schließlich ist auch denkbar, daß die Addition von Aminen an Aminocarbinkomplexe (Gl. 28) zum Ziel führt ¹¹³⁾:



2.2.2. Darstellung neuer Isocyanid-Rheniumkomplexe

Zweifach Heteroatom-stabilisierte Carbenkomplexe, die die Atomfolge $L_n M \{C(Y)(NHR)\}$ enthalten, sollten sich in Umkehrung ihrer "klassischen" Bildungsweise ⁸⁰⁾ durch Eliminierung eines Moleküls HY (Alkohol, Amin) in Isocyanidkomplexe überführen lassen. Tatsächlich genügt es, (51b) 22 Stunden in siedendem Tetrahydrofuran zu erhitzen, um aus diesem Komplex

quantitativ t-Butylamin herauszuspalten (Gl. 29). Die Eliminierung von t-Butylamin erfolgt ganz allmählich auch schon beim Stehen einer Lösung von (51b) bei Raumtemperatur. Dies zeigt das IR-Spektrum von (51b), das neben den für einen Diaminocarbenkomplex zu erwartenden Absorptionen noch eine Bande bei 2220 cm^{-1} enthält, die wir einer Isocyanidschwingung zuordnen. Aus diesem Grund gelingt es auch nicht, (51b) völlig analysenrein zu erhalten, da es bereits während des Umkristallisierens teilweise "zerfällt".

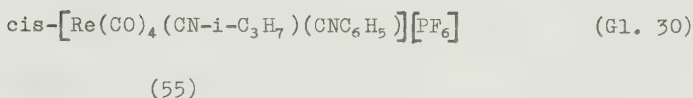
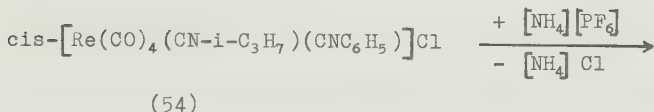
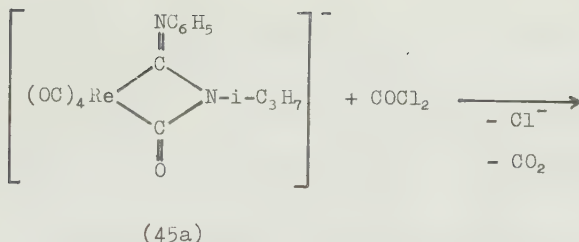


Im IR-Spektrum von (53) treten außer der $\nu(\text{CN})$ -Schwingung mittlerer Intensität bei 2218 cm^{-1} die beiden $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen bei $2160\text{ (A)}\text{ cm}^{-1}$ und $2057\text{ (E)}\text{ cm}^{-1}$ auf. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (53) findet sich eine einzige Resonanzlinie (der Phenylprotonen) bei 7.57 ppm . Dieser Befund und das Ergebnis der Elementaranalyse beweisen eindeutig, daß bei der Thermolyse von (51b) der Phenylisocyanidkomplex (53) entsteht.

Dieses Beispiel ergänzt die in unserem Arbeitskreis bereits durchgeführten Untersuchungen an neutralen Chrom- und kationischen Eisen-Diaminocarbenkomplexen, die bei thermischer Zersetzung oder Behandlung mit Triethylamin/Phosgen gezielt in die entsprechenden Monoisocyanidkomplexe übergeführt werden ¹¹¹).

Vergleichbare Reaktionen wurden schon mehrfach beobachtet. So entsteht bei der Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_4\{\text{C}(\text{NHMe})_2\}$ mit Triphenylphosphan neben dem erwünschten Substitutionsprodukt $\text{Fe}(\text{CO})_3\{\text{C}(\text{NHMe})_2\}\text{PPh}_3$ überraschend auch der Isocyanidkomplex $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{CNMe})\text{PPh}_3$ ¹⁰⁶). Amino(thio)-carbenkomplexe $\text{L}_n\text{M}\{\text{C}(\text{SR})(\text{NHR}')\}$ oder Thiocarbamoylstufen $\text{L}_n\text{M}\{\text{C}(\text{S})\text{NHR}\}$, wie sie bei Isocyanidkomplexsynthesen aus koordiniertem Thiocarbonyl ¹¹⁴⁻¹¹⁶) oder Dithiocarben ¹¹⁷) und freiem Amin durchlaufen werden, spalten spontan RSH bzw. H_2S ab. Ähnlich glatt verläuft die Me_2NH -Eliminierung aus den trialkylsubstituierten Diaminocarbenkomplexen $\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\{\text{C}(\text{NHR})(\text{NMe}_2)\}\text{L}$ ¹¹⁰). Auch bei den Umwandlungen von Methyl- in andere Alkylisocyanidliganden durch Erhitzen im Ueberschuß des betreffenden Amins ¹⁰⁴) sind Diaminocarbenkomplexe "zwischengeschaltet".

Die Umsetzung des Pentacarbonylrhenat/Carbodiimid-Adduktes (45a) mit Phosgen (Gl. 30) liefert den Diisocyanidkomplex (54):



Dabei nehmen wir einen primären Angriff der Lewis-Säure am exocyclischen Sauerstoff des Chelatliganden an, gefolgt von der Herausspaltung eines Oxidions aus dem Carbamoyl- und Ringöffnung im Formamidinteil des Adduktes. Zur Isolierung und Reinigung des zunächst als Chlorid (54) anfallenden Rhenium-Diisocyanidkomplexes wird dieser zweckmäßig in das Hexafluorophosphat (55) übergeführt. Im IR-Spektrum (KBr) von (55) tritt je eine Bande bei 2224 cm^{-1} und 2199 cm^{-1} auf, also in einem für kationische Isocyanidkomplexe typischen Bereich. Daneben dominieren eine intensive, scharfe Absorption bei 2127 cm^{-1} und eine sehr starke, breite, strukturierte Bande bei 2040 cm^{-1} , die wir

den $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen der Carbonylliganden zuweisen.

Im ^1H -NMR-Spektrum von (55) erscheint als Signal für die Methylprotonen der Isopropylgruppe ein verdoppeltes Triplet bei 1.50 ppm und statt eines Septetts für das Isopropyl Me_2CH -Proton ein Multiplett bei 4.26 ppm. Im ersten Fall ist der vicinalen HH-Kopplung zusätzlich eine 1,3- ^4NH -Kopplung, im zweiten eine 1,2- ^4NH -Kopplung überlagert, wobei die Größenordnung der Kopplungskonstanten ($^3J_{\text{NH}} = 2.5 \text{ Hz}$ bzw. $^2J_{\text{NH}} = 2.6 \text{ Hz}$) mit den in der Literatur angegebenen Werten ¹¹⁸⁾ korreliert.

Isocyanidkomplexe der Zusammensetzung $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{CNC}_6\text{H}_5][\text{PF}_6]$ (53) und $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CN}-i\text{-C}_3\text{H}_7)\text{CNC}_6\text{H}_5][\text{PF}_6]$ (55) wurden unseres Wissens bisher nicht dargestellt.

W. Hieber ¹¹⁹⁾ erhielt durch Umsetzung von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ mit p-Tolylisocyanid den Diisocyanidkomplex

$[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CN}-p\text{-Tol})_2]\text{Cl}$. Da letzterer eine für einen 1:1-Elektrolyten zu geringe Leitfähigkeit besitzt, liegt eventuell siebenfach koordiniertes Rhenium vor.

P.M. Treichel et al. ^{120,121)} gelangten durch thermische oder photolytische Reaktion von $\text{M}(\text{CO})_5\text{X}$ in Gegenwart von Isocyanid zu den Komplexen

$\text{M}(\text{CO})_{5-n}(\text{CNR})_n\text{X}$ ($n = 1-5$, $\text{X} = \text{Halogenid}$, $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$).

Aus diesen können in Anwesenheit eines Halogenid-akzeptors (wie $\text{Ag}[\text{PF}_6]$ oder AlCl_3) und Isocyanid bzw.

Kohlenmonoxid die Verbindungen $[\text{M}(\text{CO})_{6-n}(\text{CNR})_n][\text{PF}_6]$

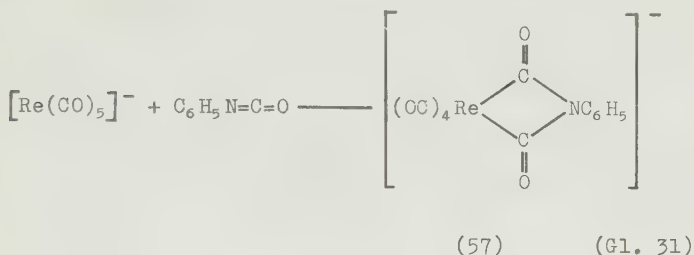
(56) ((56a) M = Mn, (56b) M = Re) auch mit zwei verschiedenen Isocyanidliganden ¹²²⁾ gewonnen werden ¹²³⁾, wobei im Falle von (56b) aber nur von isocyanid-reicheren Rheniumspezies (n = 3-6) berichtet wurde. Durch Behandlung der entsprechenden Monocyanocarbonylmetallate mit Alkylierungsmitteln oder RX (R = AsMe₂, SiMe₃, GeMe₃, SnMe₃) wurden im Arbeitskreis von H. Behrens Isocyanidkomplexe wie Re(CO)₄(CNR)I ¹²⁴⁾, Re(η -C₅H₅)(CO)₂CNAsMe₂ ¹²⁵⁾ und Re₂(CO)₉CNR ¹²⁶⁾ synthetisiert. -

3. Reaktionen von Isocyanaten mit Carbonylmetallaten

3.1. Adduktbildung von Pentacarbonylrhenat mit Isocyanaten, Diprotonierung des Pentacarbonylrhenat/Isocyanat-Adduktes

Gibt man zu 62.5 ml einer 0.08 molaren Lösung von Pentacarbonylrhenat in Tetrahydrofuran bei -78°C 5 mmol Methyl- oder Phenylisocyanat, so erfolgt in beiden Fällen lediglich basenkatalysierte Trimerisierung des Isocyanates. Die Tieftemperatur-IR-Spektren (THF) zeigen neben den Banden des Pentacarbonylrhenates nur noch eine starke Absorption bei 1690 cm^{-1} ($\text{R} = \text{CH}_3$) bzw. 1710 cm^{-1} ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$), die der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung des Isocyanurates $(\text{RN}=\text{C}=\text{O})_3$ zuzuordnen ist. Das Phenylisocyanurat ließ sich durch Extraktion mit Dichlormethan/Pentan (1:5) aus dem zur Trockene eingeeengten Reaktionsansatz als weißer, feinkristalliner Feststoff isolieren und wurde mit Hilfe von Elementaranalyse, IR- und Massenspektrum charakterisiert. Sowohl Lewis-Säure¹²⁷⁾- als auch -basen-katalysierte¹²⁸⁾ Trimerisierungen von Isocyanaten sind in der Literatur beschrieben. Tropft man jedoch die äquivalente Menge des mit Tetrahydrofuran verdünnten Isocyanates bei Raumtemperatur langsam zur Lösung des Pentacarbonylrhenates (in Tetrahydrofuran), so bildet sich praktisch momentan das Addukt (57) (Gl. 31), während Methylisocyanat

auch unter diesen Bedingungen wieder nur trimerisiert.



Im Lösungs-IR-Spektrum (Tab. 21) des Adduktes (57) erscheint eine scharfe Bande mittlerer Intensität bei 2060 cm^{-1} , sowie eine sehr starke, breite Absorption bei 1952 cm^{-1} und eine weitere sehr starke bei 1912 cm^{-1} , die wir den $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen der Carbonylliganden von (57) zuordnen. Für eine breite strukturierte Bande bei 1575 cm^{-1} machen wir gekoppelte $\nu(\text{OC-N-CO})$ -Amidschwingungen des gesamten Chelatringes verantwortlich.

Beim Versuch, (57) als Tetra-n-butylammonium-Salz in fester Form zu isolieren, erhält man lediglich eine orangefarbene wachsartige Substanz. (57) zerfällt bei der Aufarbeitung in Pentacarbonylrhenat und $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$, wobei letzteres trimerisiert.

Der Aufbau eines Adduktes wie (57) ist nur mit hinreichend nucleophilen Carbonylmellationen möglich.

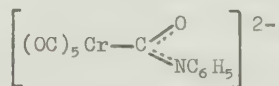
Brink und Angelici¹²⁹⁾ erwähnen die Bildung von

$\text{L}_n\text{M-C}(\text{O})\text{NHR}$ (58) aus $[\text{L}_n\text{M}]^-$ ($\text{L}_n\text{M} = \text{Re}(\text{CO})_5$; $\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$; $\text{W}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3$) und Isocyanat in Anwesenheit eines

milden Protonierungsmittels, wobei die Carbamoylkomplexe vermutlich durch Insertion der Isocyanate in die Metall-Wasserstoffbindung entstehen. Bei Zusatz von Basen wird (58) wieder in Isocyanat und Carbonylmetallat gespalten, wenn das freigesetzte Anion nicht nucleophil genug ist, um das Isocyanat zu binden (Gl. 32):



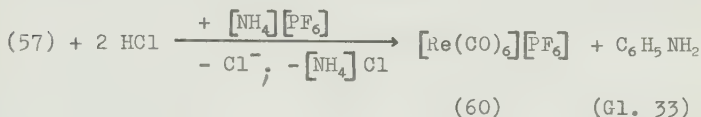
Dieser Fall liegt z.B. bei $[\text{W}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]^-$ vor. Untersuchungen in unserem Arbeitskreis ¹³⁰⁾ ergaben, daß auch $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ mit Phenylisocyanat kein Addukt bildet. Dicarboxyl(η -cyclopentadienyl)ferrat wird von Isocyanaten hauptsächlich zu $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2$ oxidiert. Das hochnucleophile Pentacarbonylchromat(-2) hingegen reagiert mit Phenylisocyanat glatt zum Addukt (59) ¹³⁰⁾.



(59)

Bei Protonierung des Pentacarbonylrhenat/Phenylisocyanat-Adduktes (57) mit zwei Äquivalenten HCl (Gl. 33) erfolgt erwartungsgemäß Öffnung des Vier-

ringes an einer der beiden C-N-Carboxamidbindungen unter Abspaltung von Anilin. Der resultierende Hexacarbonylrhenium-Komplex (60) wird als Hexafluorophosphat in einer Ausbeute von 21 % isoliert.



Im IR-Spektrum von (60) tritt nur noch eine $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 2080 cm^{-1} auf (Tab. 21).

$[\text{Re}(\text{CO})_6]^+$ wurde erstmals von W. Hieber et al. durch Aufpressen von Kohlenmonoxid auf $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ in Gegenwart eines Halogenidakzeptors wie AlCl_3 ^{131,132}) oder ZnCl_2 bzw. FeCl_3 ¹³³) dargestellt und mit verschiedenen Anionen charakterisiert. M.S. Nyholm et al. ¹³⁴) erhielten beim Erhitzen von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ mit Mesitylen und AlCl_3 neben dem Hauptprodukt $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{Cl}]_2$ auch etwas $[\text{Re}(\text{CO})_6]^+$, das als Perchlorat aus wäßriger Lösung gefällt wurde.

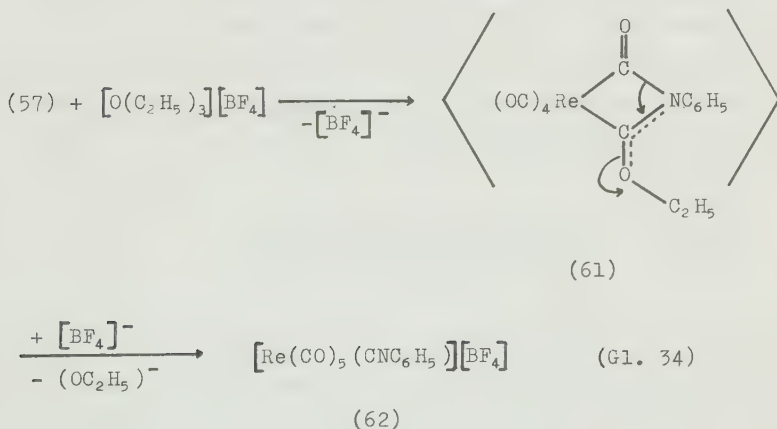
Tabelle 21: IR-Spektren [cm^{-1}] der Rhenium-Komplexe
(57), (60), (62) und (63)

Verb.	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{OC-N-CO})$	$\nu(\text{BF}_4)$	$\nu(\text{PF}_6)$
(57) ^{a)}		2060m 1952sst,br 1912sst	1578m,br		
(60) ^{b)}		2076sst,br			832sst,br
(60) ^{c)}		2080sst			842sst
(62) ^{b)}	2218st	2152sst 2050sst,br		1055sst sbr	
(62) ^{c)}	2220m	2155st 2060sst		1055sst	
(63) ^{b)}	2216m-st 2188st	2126st 2055Sch 2040sst,br			840sst,br
(63) ^{d)}	2220s 2190m	2122st 2057sst 2042sst			845sst

a) $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}$ -Salz in THF b) KBr c) in Aceton
d) in CH_2Cl_2

3.2. Alkylierung und Desoxygenierung der Penta- carbonylrhenat/Isocyanat-Addukte

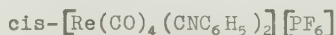
5 mmol des Pentacarbonylrhenat/Phenylisocyanat-Adduktes (57) werden in Dichlormethan mit der äquivalenten Menge Triethyloxonium-tetrafluoroborat versetzt (Gl. 34). Anstelle des erwünschten Rhena-3-azetidinkomplexes (61) erhält man den kationischen Pentacarbonyl-phenylisocyanidrheniumkomplex (62). Seine Entstehungsweise stellen wir uns ähnlich wie die des Diisocyanidkomplexes (54) aus dem Carbonylmetallat/Carbodiimid-Addukt und Phosgen vor (vgl. Kap. 2.2.2.).



Die bei der Alkylierung von (57) intermediär entstehende, instabile Rhena-3-azetidin-Spezies (61) spaltet

vermutlich ein Ethanolat-Ion ab. Gleichzeitig öffnet sich der Vierring an der CN-Carboxamid-Bindung unter Bildung des isolierbaren Rheniumisocyanidkomplexes (62). Das IR-Spektrum (Tab. 21) des weißen, feinkristallinen Feststoffes (62) zeigt eine für kationische Isocyanidkomplexe typische scharfe Absorption bei 2218 cm^{-1} und daneben zwei starke $\nu(\text{CO})$ -Banden bei $2155(\text{A}_1)\text{ cm}^{-1}$ und $2050(\text{E})\text{ cm}^{-1}$. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (62) tritt nur eine schmale Resonanzlinie der Phenylprotonen bei 7.57 ppm auf.

Der Komplex (62) sollte sich auch gezielt durch Desoxygenierung des anionischen Adduktes (57) mit Phosgen darstellen lassen. Leitet man jedoch in die auf 0°C gekühlte Lösung von (57) in Tetrahydrofuran 1/4 Stunde lang einen schwachen Strom Phosgen ein, so entsteht überraschend der Diisocyanidkomplex (63), der in Form seines Hexafluorophosphates in 33 % Ausbeute isoliert wurde.



(63)

(63) ist ein an Luft stabiler weißer Feststoff, der sich gut in polaren Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran, Aceton und Dichlormethan, nicht dagegen in Diethylether und Kohlenwasserstoffen löst.

Im Lösungs- wie im Festkörper-IR-Spektrum (Tab. 21) von (63) erscheinen zwei $\nu(\text{CN})$ -Banden bei 2220 und 2190 cm^{-1} . Außerdem dominieren eine starke Absorption bei 2126 cm^{-1} und eine sehr starke, breite Bande bei 2040 cm^{-1} mit einer Schulter (KBr) bei 2055 cm^{-1} , die wir den $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen des Komplexes $\text{cis}-[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CNC}_6\text{H}_5)_2]^+$ (63) zuordnen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (63) sieht man erwartungsgemäß wieder nur ein Resonanzsignal (der Phenylprotonen) bei 7.55 ppm.

Auch Isocyanidkomplexe der Zusammensetzung

$[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{CNC}_6\text{H}_5)][\text{BF}_4]$ (62) und $\text{cis}-[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CNC}_6\text{H}_5)_2][\text{PF}_6]$ (63) wurden unseres Wissens bisher nicht synthetisiert.

Lediglich W. Hieber¹¹⁹⁾ berichtet über eine Verbindung $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_2]\text{Cl}$, die durch Einwirkung von p-Tolylisocyanid auf $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ gewonnen wurde. Weitere Darstellungsmethoden für Isocyanidkomplexe des Mangans und Rheniums sind in Kap. 2.2.2. beschrieben.

C. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Vorbemerkungen

1.1. Arbeitsmethodik

Sämtliche Umsetzungen wurden routinemäßig unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Beim Arbeiten mit Carbonylmetallaten wurden die benutzten Reaktionsgefäße vorher am Hochvakuum ausgeheizt. Die verwendeten Lösungsmittel waren stickstoffgesättigt und je nach Art über Natriumsand oder P_4O_{10} getrocknet. Für chromatographische Trennungen wurde Kieselgel (Fa. Merck, 0.2 - 0.5 mm), als Filtrierhilfe Avicel (Fa. Merck) genommen.

1.2. Physikalische Messungen und Analysen

Die Spektren und sonstigen physikalischen Daten der beschriebenen Verbindungen wurden auf folgenden Geräten erhalten:

IR-Spektren: Zeiss IMR 16 Infrarot-Spektralphotometer

Beckmann IR 12 Doppelstrahl-Infrarotspektrometer

NMR-Spektren: Jeol JNM-C-60 HL

Jeol JNM-PMX-60

Jeol JNM-PS-100 mit 12K-Nicolet-Rechner Typ 1080

Massenspektren: Varian CH-5 (70eV)

Schmelzpunkt: Büchi 510 Schmelzpunktsbestimmungsschmelzpunktapparatur

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Bei den ^1H -NMR-Messungen wurde entweder TMS als innerer Standard oder, wie bei den ^{13}C -NMR-Messungen, die Signale des nahezu vollständig deuterierten Lösungsmittels als innerer Standard benutzt und die Resonanzsignale auf TMS als Standard umgerechnet. Die Durchführung der C,H,N-Analysen erfolgte am Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg.

1.3. Ausgangsverbindungen

Die verwendeten Ausgangssubstanzen wurden, sofern nicht im Handel erhältlich, nach Literaturvorschriften dargestellt:

Ketenimine ¹³⁵⁾, Carbodiimide ¹³⁶⁾, Benzimidoylchlorid ¹³⁷⁾, $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ und $[\text{N}^n\text{Bu}_4][\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ ¹³⁸⁾, $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ und $[\text{N}^n\text{Bu}_4][\text{Re}(\text{CO})_5]$ ¹³⁸⁾, $\text{NaK}_{2.8}$ ¹³⁸⁾, $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ ^{139,140)}.

Für die Protonierungen wurde eine Lösung von HCl in Diethylether verwendet, deren Gehalt durch Titration mit 0.1 n NaOH ermittelt wurde.

2. Beschreibung der Versuche

2.1. Darstellung der Carbonylmetallat/Ketenimin-Addukte

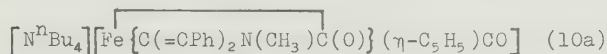
2.1.1. Addukte $\{Na_xK_{1-x}[Fe(\eta-C_5H_5)(CO)_2] + R_2C=C=NR'\}$
((10a) $R = C_6H_5$, $R' = CH_3$; (10b) $R = R' = C_6H_5$;
(10c) $R = CH_3$, $R' = C_6H_5$; (8) $R = CO_2C_2H_5$,
 $R' = C_6H_5$)

Zu 125 ml einer 0.08 m THF-Lösung von $Na_xK_{1-x}[Fe(\eta-C_5H_5)(CO)_2]$ gibt man bei $-78^\circ C$ 10 mmol des betreffenden Ketenimins, läßt dann auf Raumtemperatur erwärmen und verfolgt die Adduktbildung IR-spektroskopisch. Sie ist nach 0.5 h (8) bzw. 18 h ((10a) - (10c)) abgeschlossen.

2.1.2. Addukte $\{[N^tBu_4][Fe(\eta-C_5H_5)(CO)_2] + (C_6H_5)_2C=C=NR'\}$
((10a) $R = CH_3$, (10b) $R = C_6H_5$)

3.64 g (10 mmol) $[N^tBu_4][Fe(\eta-C_5H_5)(CO)_2]$ werden in 125 ml THF gelöst und bei $-78^\circ C$ mit der äquivalenten

Menge Ketenimin versetzt. Man läßt 18 h bei Raumtemperatur rühren, engt dann auf ein Volumen von 20 ml ein und fällt das Produkt durch Zutropfen einer 1/1-Ether/Pentan-Mischung. Zur weiteren Reinigung wird nochmals in THF aufgenommen, über Avicel filtriert und mit Ether gefällt. Der erhaltene gelbe Feststoff wird im Hochvak. getrocknet.

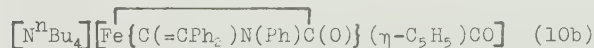


hellgelber Feststoff, Fp. 57 °C (Zers.)

Ausbeute: 3.70 g (59 %)

Elementaranalyse:

Berechnet: C 72.83 % H 8.69 % N 4.47 % MG 626.71
Gefunden: C 71.18 % H 9.01 % N 4.30 %

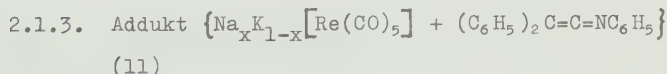


zitronengelber Feststoff, Fp. 127 °C (Zers.)

Ausbeute: 4.61 g (67 %)

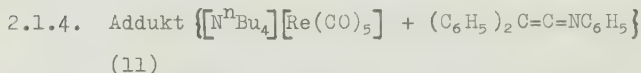
Elementaranalyse:

Berechnet: C 74.98 % H 8.20 % N 4.07 % MG 688.78
Gefunden: C 74.85 % H 8.88 % N 3.83 %

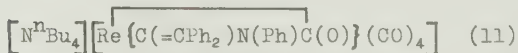


Zu 62.5 ml einer 0.08 m THF-Lösung gibt man bei - 78 °C 1.35 g (5 mmol) Diphenylketen-N-Phenylimin und läßt dann auf Raumtemperatur erwärmen. Die

Adduktbildung, die sich IR-spektroskopisch verfolgen läßt, ist nach 26 h beendet.



Die Lösung von 5 mmol $[\text{N}^n\text{Bu}_4][\text{Re}(\text{CO})_5]$ in 75 ml THF wird bei -78°C mit der äquivalenten Menge Diphenylketen-N-phenylimin versetzt und noch 26 h bei Raumtemperatur stehengelassen. Man engt auf ein Volumen von 20 ml ein, und fällt das Addukt durch Zugabe von Ether/Pentan (1/1). Zur weiteren Reinigung wird nochmals in THF aufgenommen, über Avicel filtriert und mit Ether gefällt.



orangefarbener Feststoff, Fp. 123°C (Zers. ?)

Ausbeute: 2.83 g (68 %)

Elementaranalyse:

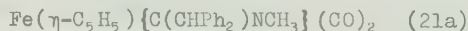
Berechnet: C 58.76 % H 6.13 % N 3.34 %

Gefunden: C 58.43 % H 7.16 % N 2.99 %

MG 838.07

2.2. Synthesen von Iminoacylkomplexen

2.2.1. Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)(N-methyl-diphenylacetimino)eisen,



Addukt (10a) in THF (vgl. 2.1.1.) wird auf -78°C gekühlt und mit einer Lösung von 10 mmol HCl in Ether versetzt. Dann wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit insgesamt 700 ml Pentan in mehreren Portionen extrahiert. Nach Abziehen des Pentans wird in wenig CH_2Cl_2 gelöst, filtriert und das Filtrat bis zur beginnenden Trübung mit Pentan überschichtet. Bei -20°C kristallisieren 2.04 g honiggelbe Blättchen aus.

Honiggelbe Kristalle, Fp. 126°C

Ausbeute 2.04 g (53 %)

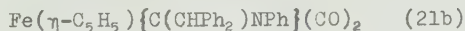
Elementaranalyse:

Berechnet: C 68.59 % H 4.97 % N 3.64 %

MG 385.25

Gefunden: C 68.64 % H 4.97 % N 3.65 %

2.2.2. Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)(N-phenyl-diphenylacetimino)eisen,



Addukt (10b) (vgl. 2.1.1.) wird bei -78°C mit 10 mmol HCl in Ether protoniert. Anschließend wird wie unter 2.2.1. aufgearbeitet.

Goldgelbe Kristalle, Fp. 168°C (Zers.)

Ausbeute: 2.88 g (64 %)

Elementaranalyse:

Berechnet: C 72.50 % H 4.73 % N 3.13 %

MG 447.32

Gefunden: C 72.48 % H 4.79 % N 3.10 %

2.2.3. Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)(N-phenyl-
-dimethylacetimino)eisen,
$$\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\{\text{C}(\text{CHMe}_2)\text{NPh}\}(\text{CO})_2 \quad (21c)$$

Zur Lösung des Adduktes (10c) in THF (vgl. 2.1.1.)
gibt man bei -78°C 10 mmol HCl in Ether, entfernt
nach 10 min das Lösungsmittel und extrahiert den
Rückstand wiederholt mit insgesamt 500 ml Di-
ethylether. Dann zieht man erneut zur Trockene ab,
nimmt in Dichlormethan auf und chromatographiert an
einer Kieselgelsäule. Die erste Fraktion enthält
 $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2$, die zweite den gewünschten Kom-
plex, der nach Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Pentan
in Form senfgelber Blättchen vom Fp. 94°C anfällt.
Ausbeute: 1.25 g (39 %)

Elementaranalyse:

Berechnet: C 63.18 % H 5.30 % N 4.33 %
Gefunden: C 63.88 % H 5.32 % N 4.41 %
MG 323.18

2.3. Darstellung heterotrimetallischer Verbindun-
gen mit Iminoacylkomplexen als Liganden

2.3.1. Bis[dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)(N-methyl-
-diphenylacetimino)eisen]dichloropalladium,
$$\text{trans}-[\text{Cl}_2\text{Pd}\{\text{H}_3\text{CN}=\text{C}(\text{CHPh}_2)\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\}]_2$$

(24a)

1.35 g (3.5 mmol) (21a) und 0.5 g (1.75 mmol) $\text{PdCl}_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)$ in je 25 ml CH_2Cl_2 werden vermisch. Nach 45 min engt man auf etwa 20 ml ein, fällt den Komplex durch Zugabe von Ether/Pentan und kristallisiert aus CH_2Cl_2 /Ether/Pentan um.

Ockergelber Feststoff, Fp. 166 °C (Zers.)

Ausbeute: 0.95 g (57 %)

Elementaranalyse:

Berechnet: C 55.76 % H 4.04 % N 2.96 % MG 947.80

Gefunden: C 55.07 % H 4.19 % N 2.55 %

2.3.2. Bis[dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)(N-phenyl-diphenylacetimino)eisen]dichloropalladium,
 $\text{trans-}[\text{Cl}_2\text{Pd}\{\text{H}_5\text{C}_6\text{N}=\text{C}(\text{CHPh}_2)\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\}_2]$
(24b)

1.0 g (2.24 mmol) (21b) und 0.43 g (1.12 mmol) $\text{PdCl}_2(\text{NPh})_2$ in je 25 ml CH_2Cl_2 werden bei Raumtemperatur vereinigt. Nach 1 h wird filtriert (Avicel), auf 20 ml eingengt und mit Ether/Pentan (1/1) gefällt.

Ockerfarbener Feststoff, Fp. 123 °C (Zers.)

Ausbeute: 0.85 g (71 %)

Elementaranalyse:

Berechnet: C 60.51 % H 3.95 % N 2.62 % MG 1071.94

Gefunden: C 59.51 % H 4.06 % N 2.35 %

2.4. Darstellung von Aminocarbenkomplexen

2.4.1. {Benzhydryl(methylamino)carben}dicarbonyl-
(η -cyclopentadienyl)eisen(II)hexafluoro-
phosphat,



10 mmol Addukt (10a) (vgl. 2.1.1.) wird bei -78°C mit 20 mmol HCl in Ether versetzt. Nach 10 min wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in 100 ml Aceton aufgenommen. Zu dieser Lösung gibt man 1.63 g (10 mmol) $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$, rührt 1 h, filtriert über Avicel und engt auf 25 ml ein. Mit Ether fallen acetonhaltige Kristalle aus. Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Ether ergibt lösungsmittelfreies Produkt. Zitronengelber, feinkrist. Feststoff, Fp. 246°C (Zers.)
Ausbeute: 3.03 g (57 %)

Elementaranalyse:

Berechnet: C 49.74 % H 3.80 % N 2.59 %
Gefunden: C 49.84 % H 3.82 % N 2.64 %

MG 531.22

2.4.2. {Benzhydryl(phenylamino)carben}dicarbonyl
(η -cyclopentadienyl)eisen(II)hexafluorophos-
phat,



Aus 10 mmol Addukt (10b) (vgl. 2.1.1.), 20 mmol HCl

in Ether und 1.63 g (10 mmol) $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$ wie unter 2.4.1. beschrieben.

Hellgelber, feinkrist. Feststoff, Fp. 188 °C (Zers.)

Ausbeute: 2.83 g (48%)

Elementaranalyse:

Berechnet: C 54.66 % H 3.74 % N 2.36 %

MG 593.29

Gefunden: C 54.48 % H 3.72 % N 2.32 %

2.4.3. Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl){isopropyl-(phenylamino)carben}eisen(II)hexafluorophosphat,



Aus 10 mmol Addukt (10c) (vgl. 2.1.1.), 20 mmol HCl

in Ether und 1.63 g (10 mmol) $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$ wie unter

2.4.1. beschrieben.

Orange-gelber, feinkrist. Feststoff, Fp. 211 °C (Zers.)

Ausbeute: 2.85 g (61 %)

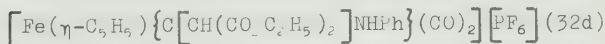
Elementaranalyse:

Berechnet: C 43.52 % H 3.87 % N 2.99 %

MG 469.15

Gefunden: C 43.63 % H 3.98 % N 2.98 %

2.4.4. {Dicarbethoxymethyl(phenylamino)carben}dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)eisen(II)hexafluorophosphat,



Aus 10 mmol Addukt (8) (vgl. 2.1.1.), 20 mmol HCl in Ether und 1.63 g (10 mmol) $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$ wie unter 2.4.1. beschrieben. Nach Filtration über Avicel wird jedoch zur Trockene abgezogen, in 25 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit Ether gefällt. Anschließend wird nochmals aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert.

Hellgelber, mikrokrist. Feststoff, Fp. 118 °C (Zers.)

Ausbeute: 3.17 g (54 %)

Elementaranalyse:

Berechnet: C 43.10 % H 3.79 % N 2.39 %
MG 588.22

Gefunden: C 43.03 % H 3.72 % N 2.33 %

2.4.5. {Benzhydryl(p-tolylamino)carben}pentacarbonylchrom, $\text{Cr}\{\text{C}(\text{CHPh}_2)\text{NH-p-Tol}\}(\text{CO})_5$ (33)

1.19 g (5 mmol) $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ werden in 150 ml THF gelöst und bei - 78 °C mit 1.42 (5 mmol) Diphenylketen-N-p-tolylimin versetzt. Dann läßt man noch 3.5 h bei Raumtemperatur zum Addukt (9) reagieren, kühlt anschließend wieder auf - 78 °C, tropft 10 mmol HCl in Ether zu und zieht dann die flüchtigen Bestandteile ab. Den Rückstand extrahiert man mit insgesamt 500 ml Pentan und engt die Extrakte wieder zur Trockene ein. Jetzt wird in CH_2Cl_2 aufgenommen und bei - 8 °C an einer Kieselgelsäule chromatographiert. Die erste grüngelbe Fraktion enthält mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ verunreinigtes Produkt und wird auf einer präparati-

ven Dünnschichtplatte (Kieselgel) weiter aufgetrennt (Laufmittel: CH_2Cl_2 /Pentan (3/1)). Die erste gelbe Phase wird abgenommen und mit CH_2Cl_2 eluiert. Aus Pentan kristallisieren bei -20°C 0.10 g gelbe Nadeln, die bei 116°C schmelzen.

Ausbeute: 0.10 g (4 %)

Elementaranalyse:

Berechnet: C 65.41 % H 4.01 % N 2.93 %

Gefunden: C 65.67 % H 4.02 % N 2.77 % MG 447.44

2.5. Synthese von 1-Metalla-3-azetidinen

2.5.1. $[\text{1-Carbonyl,1-(}\eta\text{-cyclopentadienyl)}]\text{-(2-benzoxycarbena)-N-methyl-[4-(1',1'-diphenyl)-methyliden]ferra-3-azetidin,}$
 $[\text{Fe}\{\text{C(=CPh}_2\text{)N(CH}_3\text{)C(OCOPh)\}}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{)CO}]$ (35a)

10 mmol Addukt (10a) (vgl. 2.1.1.) werden auf -78°C gekühlt, dazu unter Rühren 1.41 g (10 mmol) frisch destilliertes Benzoylchlorid getropft. Nach 1 h entfernt man das Lösungsmittel am Öelpumpenvakuum, extrahiert den Rückstand mehrmals mit insgesamt 500 ml einer 1/1 Ether/Pentan-Mischung und zieht die vereinigten Extrakte zur Trockene ab. Dann nimmt man in CH_2Cl_2 auf, filtriert, versetzt bis zur beginnenden Trübung mit n-Pentan und läßt bei -20°C auskristallisieren.

Orangerote Kristalle, Fp. 118 °C (Zers.)

Ausbeute 2.20 g (45 %)

Elementaranalyse:

Berechnet: C 71.18 % H 4.74 % N 2.86 %

MG 489.35

Gefunden: C 71.24 % H 4.85 % N 2.89 %

2.5.2. [1-Carbonyl,1-(η -cyclopentadienyl)]-[2-(N-phenyl)benzimidoxycarbena]-N-methyl-[4-(1',1'-diphenyl)methyliden]ferra-3-azetidin,

$$\left[\text{Fe} \left\{ \text{C}(=\text{CPh}_2) \text{N}(\text{CH}_3) \text{C} \left[\text{OC}(\text{NPh})\text{Ph} \right] \right\} (\eta\text{-C}_5\text{H}_5) \text{CO} \right]$$

 (35b)

10 mmol Addukt (10a) (vgl. 2.1.1.) werden bei - 78 °C mit 2.16 g (10 mmol) N-Phenyl-benzimidoylchlorid umgesetzt und noch 22 h bei Raumtemperatur gerührt.

Weitere Aufarbeitung wie unter 2.5.1. beschrieben.

Mehrmaliges Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Pentan.

Karmesinrote Kristalle, Fp. 179 °C (Zers.)

Ausbeute: 2.80 g (50 %)

Elementaranalyse:

Berechnet: C 74.48 % H 5.00 % N 4.96 %

MG 564.47

Gefunden: C 74.37 % H 4.94 % N 4.92 %

2.5.3. 1-Tetracarbonyl-(2-benzoxycarbena)-N-phenyl-[4-(1',1'-diphenyl)methyliden]rhena-3-azetidin,

$$\left[\text{Re} \left\{ \text{C}(=\text{CPh}_2) \text{N}(\text{Ph})\text{C}(\text{OCOPh}) \right\} (\text{CO})_4 \right] \quad (35e)$$

5 mmol Addukt (11) (vgl. 2.1.3.) werden bei - 78 °C mit 0.70 g (5 mmol) Benzoylchlorid versetzt und noch 26 h bei Raumtemperatur gerührt. Weitere Aufarbeitung wie unter 2.5.1. beschrieben.

Maisgelbe Kristalle, Fp. 137 °C

Ausbeute: 2.18 g (62 %)

Elementaranalyse:

Berechnet: C 54.85 % H 2.88 % N 2.00 %

MG 700.71

Gefunden: C 54.83 % H 2.87 % N 1.98 %

2.5.4. 1-Tetracarbonyl-[2-(N-phenyl)benzimidoxycarbena]-N-phenyl-[4-(1',1'-diphenyl)methyliden]rhena-3-azetidin,

$$\left[\text{Re} \left\{ \text{C}(=\text{CPh}_2)\text{N}(\text{Ph})\text{C} \left[\text{OC}(\text{NPh})\text{Ph} \right] \right\} (\text{CO})_4 \right] \quad (35f)$$

5 mmol Addukt (11) (vgl. 2.1.3.) werden bei - 78 °C mit 1.08 g (5 mmol) N-Phenyl-benzimidoylchlorid umgesetzt und anschließend 22 h bei Raumtemperatur stehengelassen. Aufarbeitung wie unter 2.5.1.. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Pentan erhält man currygelbe Kristalle vom Fp. 163 °C.

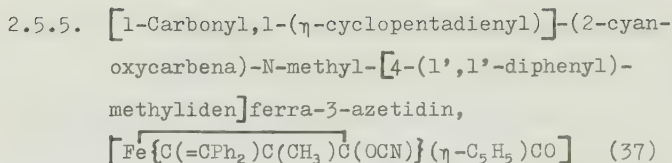
Ausbeute: 1.41 g (36 %)

Elementaranalyse:

Berechnet: C 58.83 % H 3.25 % N 3.61 %

MG 775.83

Gefunden: C 58.99 % H 3.31 % N 3.55 %



10 mmol Addukt (10a) (vgl. 2.1.1.) werden bei -78°C mit 0.62 g (3.33 mmol) Cyanurchlorid umgesetzt. Man rührt noch 2 h bei Raumtemperatur und entfernt dann das Lösungsmittel vollständig. Der Rückstand wird mit insgesamt 700 ml Pentan in mehreren Portionen extrahiert und die vereinigten Extrakte zur Trockene abgezogen. Dann nimmt man in CH_2Cl_2 auf, filtriert über Avicel, versetzt bis zur beginnenden Trübung mit n-Pentan und läßt bei -20°C auskristallisieren.

Mehrfaches Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Pentan.

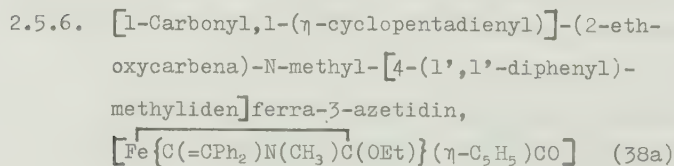
Rostroter, mikrokrist. Feststoff, Fp. 160°C (Zers.)

Ausbeute: 0.80 g (20 %)

Elementaranalyse:

Berechnet: C 67.34 % H 4.42 % N 6.83 %

Gefunden: C 67.24 % H 4.48 % N 6.84 % MG 410.26



10 mmol Addukt (10a) (vgl. 2.1.1.) werden zur Trockene

abgezogen, in 100 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, auf -78°C gekühlt, mit einer Lösung von 1.90 g (10 mmol) $[\text{OEt}_3][\text{BF}_4]$ in 25 ml CH_2Cl_2 alkyliert. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Solvens entfernt und der Rückstand mehrmals mit 100 ml-Portionen n-Pentan extrahiert. Anschließend wird zur Trockene abgezogen, in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen, bis zur beginnenden Trübung mit Pentan versetzt und bei -20°C zur Kristallisation gebracht. Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$.

Bronzefarbene Kristalle, Fp. 124°C

Ausbeute: 1.80 g (44 %)

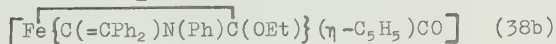
Elementaranalyse:

Berechnet: C 69.75 % H 5.61 % N 3.39 %

MG 413.30

Gefunden: C 69.80 % H 5.65 % N 3.33 %

2.5.7. $[\text{1-Carbonyl,1-(}\eta\text{-cyclopentadienyl)}]-(2\text{-ethoxycarbena})\text{-N-phenyl-}[4\text{-(1',1'-diphenyl)-methyliden}]$ ferra-3-azetidin,



Aus 10 mmol Addukt (10b) (vgl. 2.1.1.) wie unter 2.5.6. beschrieben.

Bernsteinfarbene Kristalle, Fp. 139°C

Ausbeute: 2.81 g (59 %)

Elementaranalyse:

Berechnet: C 73.27 % H 5.30 % N 2.95 %
 Gefunden: C 73.47 % H 5.34 % N 3.04 % MG 475.37

2.5.8 1-Tetracarbonyl-(2-ethoxycarbena)-N-phenyl-
 -[4-(1',1'-diphenyl)methyliden]rhena-3-
 -azetidin,

$$\left[\text{Re} \left\{ \overline{\text{C}(=\text{CPh}_2)\text{N}(\text{Ph})\text{C}(\text{OEt})} \right\} (\text{CO})_4 \right] \quad (38c)$$

Aus 5 mmol Addukt (11) (vgl. 2.1.3.) wie unter 2.5.6.
 beschrieben.

Zitronengelbe Kristalle, Fp. 149 °C

Ausbeute: 1.00 g (32 %)

Elementaranalyse:

Berechnet: C 51.92 % H 3.23 % N 2.24 %
 Gefunden: C 52.01 % H 3.29 % N 2.18 % MG 624.66

2.5.9. [1-Carbonyl,1-(η-cyclopentadienyl)]-(2-ethoxycarbena)-N-phenyl-[4-benzhydrylcarbena]-
 ferra-3-azetidinium-tetrafluoroborat,

$$\left[\text{Fe} \left\{ \overline{\text{C}(\text{CHPh}_2)\text{N}(\text{Ph})\text{C}(\text{OEt})} \right\} (\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CO} \right] [\text{BF}_4] \quad (43)$$

0.3 g (0.63 mmol) (38b) werden in 30 ml CH₂Cl₂ gelöst und bei - 78 °C mit 0.5 ml 35 % wäßriger HBF₄ versetzt. Man rührt 3 h bei Raumtemperatur, trocknet über Na₂SO₄, filtriert, engt ein und fällt das Produkt mit Diethylether/Pentan. Die Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Ether/Pentan ergibt 0.19 g (53 %) orange-

farbenes Pulver, das bei 140 °C unter Zersetzung schmilzt.

Elementaranalyse:

Berechnet: C 61.85 % H 4.65 % N 2.49 %

Gefunden: C 61.61 % H 4.78 % N 2.43 % MG 563.18

2.6. Darstellung der Pentacarbonylrhenat/Carbodiimid-Addukte

2.6.1. Addukte $\{Na_xK_{1-x}[Re(CO)_5] + C_6H_5N=C=NR\}$
 ((45a) R = i-C₃H₇, (45b) R = t-C₄H₉)

Zu 62.5 ml einer 0.08 m THF-Lösung von $Na_xK_{1-x}[Re(CO)_5]$ gibt man bei - 78 °C 5 mmol des betreffenden Carbodiimids, läßt dann auf Raumtemperatur erwärmen und verfolgt die Adduktbildung IR-spektroskopisch. Sie ist nach 6 h (45a) bzw. 95 Tagen (45b) abgeschlossen.

2.7. Mono- und Diprotonierung der Pentacarbonylrhenat/Carbodiimid-Addukte

2.7.1. 1-Tetracarbonyl-N-isopropyl-[4-(phenylamino)-carbena]rhena-3-azetidin-2-on,

$$[Re\{C(NHPh)N(i-C_3H_7)C(O)\}(CO)_4] \quad (46)$$

5 mmol Addukt (45a) (vgl. 2.6.1.) werden bei - 78 °C mit 5 mmol HCl in Ether protoniert. Nach 1 h Rühren

bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit insgesamt 500 ml einer CH_2Cl_2 /Pentan-Mischung (6/1) in mehreren Portionen extrahiert und die vereinigten Extrakte wieder zur Trockene eingeeengt. Man nimmt in CH_2Cl_2 auf und chromatographiert an einer Kieselgelsäule. Die zweite, gelbe Fraktion enthält das Produkt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Pentan wird ein gelbes, kristallines Produkt mit Schmelzpunkt 72°C (Zers.) erhalten.

Ausbeute: 0.25 g (10 %)

Elementaranalyse:

Berechnet: C 36.96 % H 2.69 % N 5.75 %

Gefunden: C 35.32 % H 2.45 % N 4.93 %

MG 487.48

2.7.2. Pentacarbonyl{(N-isopropyl,N'-phenyl)diaminocarben}rhenium(I)-hexafluorophosphat,
$$[\text{Re}(\text{CO})_5 \{ \text{C}(\text{NH}-i-\text{C}_3\text{H}_7)(\text{NHPh}) \}] [\text{PF}_6] \quad (51a)$$

5 mmol Addukt (45a) (vgl. 2.6.1.) werden bei -78°C mit 10 mmol HCl in Ether protoniert. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und zieht das Lösungsmittel völlig ab. Der Rückstand wird in 100 ml Aceton aufgenommen, mit 0.82 g (5 mmol) $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$ versetzt, noch 1 h gerührt, filtriert (Avicel) und die Lösung zur Trockene eingeeengt. Man nimmt den Rückstand in 20 ml CH_2Cl_2 auf und fällt das Produkt durch Zugabe

von Ether. Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Ether.

Weißer Feststoff, Fp. 143 °C

Ausbeute: 1.05 g (33 %)

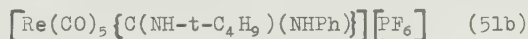
Elementaranalyse:

Berechnet: C 28.44 % H 2.23 % N 4.42 %

MG 633.45

Gefunden: C 28.57 % H 2.36 % N 4.36 %

2.7.3. Pentacarbonyl{(N-t-butyl,N'-phenyl)diamino-carben}rhenium(I)-hexafluorophosphat,



Aus 5 mmol Addukt (45b) (vgl. 2.6.1.) wie unter

2.7.2. beschrieben. Nach Filtration über Avicel wird das Aceton auf 20 ml eingeengt und das Produkt durch Zugabe von Ether gefällt. Auch durch mehrfaches Umkristallisieren aus THF/Ether und CH_2Cl_2 /Ether nicht völlig rein zu erhalten (siehe Kap. 2.2.2.).

Weißer Feststoff, Fp. 120 °C

Ausbeute: 0.44 g (14 %)

Elementaranalyse:

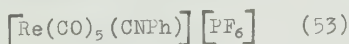
Berechnet: C 29.68 % H 2.49 % N 4.33 %

MG 647.48

Gefunden: C 27.55 % H 2.30 % N 3.47 %

2.8. Synthese von Isocyanid-Rheniumkomplexen

2.8.1. Pentacarbonyl(phenylisocyanid)rhenium(I)-hexafluorophosphat,



0.15 g (0.23 mmol) (51b) werden in THF gelöst und 22 h am Rückfluß erhitzt. Dann wird die Lösung auf 5 ml eingeengt und der Isocyanidkomplex mit Ether gefällt. Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Ether.

Weißer Feststoff, Fp. 198 °C (Zers.)

Ausbeute: 0.06 g (45 %)

Elementaranalyse:

Berechnet: C 25.10 % H 0.88 % N 2.44 %
Gefunden: C 25.33 % H 0.96 % N 2.42 % MG 574.34

2.8.2. Tetracarbonyl(isopropylisocyanid)(phenylisocyanid)rhenium(I)-hexafluorophosphat,
$$[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CN-i-C}_3\text{H}_7)(\text{CNPh})][\text{PF}_6] \quad (55)$$

In 5 mmol Addukt (45a) (vgl. 2.6.1.) leitet man bei 0 °C 15 min lang Phosgen in schwachem Strom ein. Dann wird das Lösungsmittel völlig entfernt, der Rückstand in 100 ml Aceton aufgenommen, mit 0.82 g (5 mmol) $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$ versetzt und 1 h gerührt. Man filtriert über Avicel, engt das Filtrat auf 20 ml ein und fällt das Produkt durch Zugabe von Diethylether. Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Ether.

Weißer Feststoff, Fp. 111 °C

Ausbeute: 1.67 g (54 %)

Elementaranalyse:

Berechnet: C 29.27 % H 1.97 % N 4.55 %
Gefunden: C 29.44 % H 2.01 % N 4.46 % MG 615.44

2.9. Darstellung des Pentacarbonylrhenat/Phenylisocyanat-Adduktes

2.9.1. Addukt $\{Na_xK_{1-x}[Re(CO)_5] + C_6H_5N=C=O\}$ (57)

Zu 62.5 ml einer 0.08 m THF-Lösung von $Na_xK_{1-x}[Re(CO)_5]$ gibt man bei Raumtemperatur 0.60 g (5 mmol) Phenylisocyanat, gelöst in 25 ml THF. Die Adduktbildung ist innerhalb 5 min abgeschlossen.

2.10. Drucklose Synthese von $[Re(CO)_6][PF_6]$

2.10.1. Hexacarbonylrhenium(I)-hexafluorophosphat, $[Re(CO)_6][PF_6]$ (60)

5 mmol Addukt (57) (vgl. 2.9.1.) werden bei $-78^\circ C$ mit 10 mmol HCl in Ether versetzt, danach das Lösungsmittel völlig entfernt. Man nimmt den Rückstand in 100 ml Aceton auf, gibt 0.82 g (5 mmol) $[NH_4][PF_6]$ zu, rührt 1 h, filtriert (Avicel), engt auf 20 ml ein und fällt das Produkt durch Zugabe von Ether aus. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit wenig THF gewaschen und mehrmals aus CH_2Cl_2 /Ether oder Aceton/Ether umkristallisiert.

Weißer, mikrokrist. Feststoff, Fp. $214^\circ C$ (Zers.)

Ausbeute: 0.53 g (21%)

Elementaranalyse:

Berechnet: C 14.44 % H 0.00 % N 0.00 %
Gefunden: C 14.32 % H 0.12 % N 0.00 % MG 499.23

2.11. Isocyanidkomplexe durch Umsetzung des Penta-
carbonyl/Phenylisocyanat-Adduktes mit
 $[\text{OEt}_3][\text{BF}_4]$ oder COCl_2

2.11.1. Pentacarbonyl(phenylisocyanid)rhenium(I)-
-tetrafluoroborat,
 $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{CNPh})][\text{BF}_4]$ (62)

5 mmol Addukt (57) (vgl. 2.9.1.) werden zur Trockene
abgezogen, in 75 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, auf -78°C
gekühlt, mit einer Lösung von 0.95 g (5 mmol)
 $[\text{OEt}_3][\text{BF}_4]$ in 25 ml CH_2Cl_2 alkyliert. Nach 1 h Rüh-
ren bei Raumtemperatur wird das CH_2Cl_2 völlig ent-
fernt, der Rückstand in 50 ml Aceton aufgenommen,
filtriert (Avicel), auf 20 ml eingeengt, das Produkt
durch Zugabe von Ether gefällt. Umkristallisieren aus
 CH_2Cl_2 /Ether.

Im Filtrat der $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{CNPh})][\text{BF}_4]$ -Fällung ist kei-
ne neutrale Rhenium-Spezies enthalten, man findet
lediglich trimeres Isocyanat.

Schneeweißer Feststoff, Fp. 205°C

Ausbeute: 0.25 g (10 %)

Elementaranalyse:

Berechnet: C 27.92 % H 0.98 % N 2.71 %
Gefunden: C 27.98 % H 1.06 % N 2.74 % MG 516.18

2.11.2. cis-(Tetracarbonyl)di(phenylisocyanid)-
rhenium(I)-hexafluorophosphat,
 $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CNPh})_2][\text{PF}_6]$ (63)

Durch 5 mmol Addukt (57) (vgl. 2.9.1.) leitet man bei 0 °C 15 min lang in schwachem Strom COCl_2 . Dann wird das THF völlig entfernt, der Rückstand in Aceton aufgenommen, mit 0.82 g (5 mmol) $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$ versetzt, 1 h gerührt, filtriert (Avicel), auf 20 ml eingeengt und mit Ether das Produkt gefällt. Mehrfaches Umkristallisieren aus THF/Ether und CH_2Cl_2 /Ether ergibt feinkristallinen, weißen Feststoff mit Fp. 182 °C (Zers.).

Ausbeute: 1.06 g (33 %)

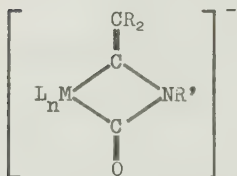
Elementaranalyse:

Berechnet: C 33.29 % H 1.55 % N 4.31 %
Gefunden: C 33.44 % H 1.57 % N 4.28 % MG 649.45

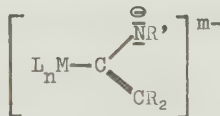
D. ZUSAMMENFASSUNG

Durch Kombination der drei Komponenten {Carbonylmetallat/Heteroallen/Elektrophil} werden neue metallorganische Synthesen entwickelt.

1. Carbonylmetallate wie $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$, $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ und $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]^-$ bilden mit Ketenimininen zum Teil isolierbare 1:1-Addukte der Form (I) bzw. (II):



(I)

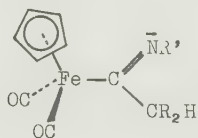


(II)

- | | |
|--|--|
| a) $\text{L}_n\text{M} = [\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})]$
R = Ph, R' = CH ₃ | a) $\text{L}_n\text{M} = [\text{Cr}(\text{CO})_5]$, m = 2
R = Ph, R' = p-Tol |
| b) $\text{L}_n\text{M} = [\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})]$
R = R' = Ph | b) $\text{L}_n\text{M} = [\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$,
m = 1 |
| c) $\text{L}_n\text{M} = [\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})]$
R = CH ₃ , R' = Ph | R = COOEt, R' = Ph |
| d) $\text{L}_n\text{M} = [\text{Re}(\text{CO})_4]$
R = R' = Ph | |

Durch Protonierung der Addukte (Ia), (Ib) und (Ic)

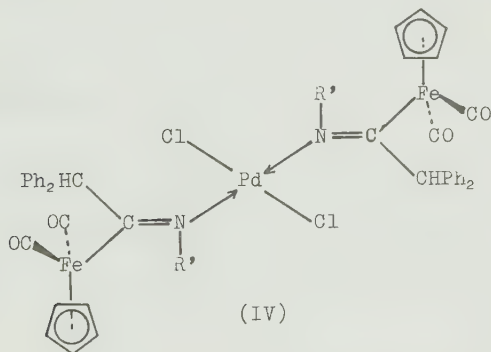
mit einem Äquivalent Säure gelangt man zu Iminoacylkomplexen (III), wobei der Chelatring in (I) an der Carbamoylbindung gespalten wird:



(III)

- a) $R = \text{Ph}, R' = \text{CH}_3$
- b) $R = R' = \text{Ph}$
- c) $R = \text{CH}_3, R' = \text{Ph}$

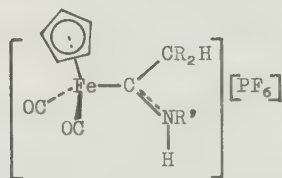
Gegenüber Palladium(II) wirken die Iminoacylverbindungen (III) als einzähnige N-Donorliganden und bilden die heterotrimetallischen trans-konfigurierten Komplexe (IV):



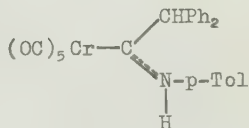
(IV)

- a) $R' = \text{CH}_3$
- b) $R' = \text{Ph}$

Diprotonierung der Addukte (I) und (II) führt zu den Aminocarbenkomplexen (V) bzw. (VI), die eine gehinderte Rotation um die (Carben)-C $\equiv$ N-Bindung aufweisen.



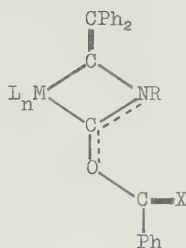
(V)



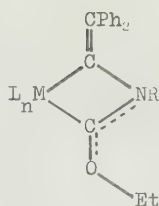
(VI)

- a) R = Ph, R' = CH₃
- b) R = R' = Ph
- c) R = CH₃, R' = Ph
- d) R = COOEt, R' = Ph

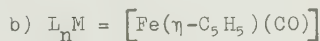
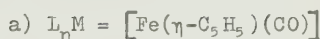
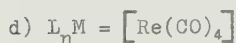
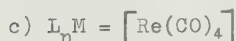
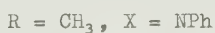
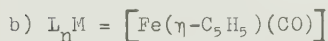
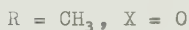
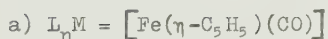
Bei Umsetzung der anionischen Addukte (I) mit Benzoylchlorid, Benzimidoylchlorid und [OEt₃][BF₄] findet der elektrophile Angriff am Carbamoyl-Sauerstoffatom unter Bildung der cyclischen Carbenkomplexe (VII) und (VIII) statt. Die Ferra-3-azetidinringe (VIIa), (VIIb) bzw. (VIIIa), (VIIIb) enthalten, wie schon die Addukte (I), ein chirales Eisenatom. Die Metalla-3-azetidinstruktur wird am Beispiel des Chelatkomplexes (VIIIa) röntgenstrukturanalytisch gesichert.



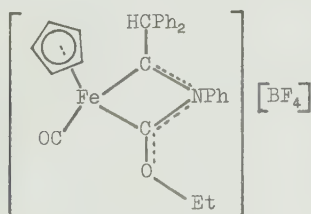
(VII)



(VIII)

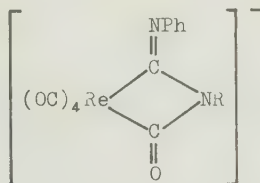


(VIIIb) läßt sich am exocyclischen C-Atom der Vinylgruppe protonieren, wobei der kationische Dicarben-Chelatkomplex (IX) entsteht:



(IX)

2. Auch die Kombination des Heteroallens Carbodiimid mit Pentacarbonylrhenat führt zu cyclischen Additionsverbindungen (X):

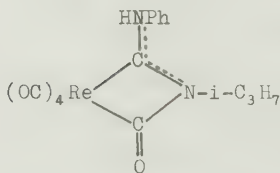


(X)

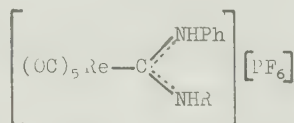
a) R = i-C₃H₇

b) R = t-C₄H₉

Bei Monoprotonierung von (Xa) entsteht unter Erhalt der Rhena-3-azetidinstruktur der Neutralkomplex (XI), bei Diprotonierung erhält man die kationischen Diaminocarbenkomplexe (XII).



(XI)



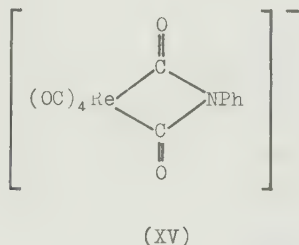
(XII)

a) R = i-C₃H₇

b) R = t-C₄H₉

Thermolyse von (XIIb) liefert unter Eliminierung von t-Butylamin den Isocyanidkomplex $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{CNPh}][\text{PF}_6]$ (XIII). Die Desoxygenierung von (Xa) mit Phosgen führt zum Diisocyanidkomplex $\text{cis}-[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CN-i-C}_3\text{H}_7)(\text{CNPh})][\text{PF}_6]$ (XIV).

3. Das Heteroallen Phenylisocyanat bildet mit Pentacarbonylrhenat das cyclische Addukt (XV):



Diprotonierung von (XV) ergibt unter Anilin-Abspaltung $[\text{Re}(\text{CO})_6][\text{PF}_6]$ (XVI). Bei Umsetzung von (XV) mit $[\text{Et}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ resultiert anstelle eines O-ethylierten Rhena-3-azetidin-Neutralkomplexes dessen Zerfallsprodukt $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{CNPh}][\text{BF}_4]$ (XVII). Dieser Komplex sollte auch bei Desoxygenierung von (XV) mit Phosgen entstehen. Stattdessen wird der Diisocyanidkomplex $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CNPh})_2][\text{PF}_6]$ (XVIII) in 33 % Ausbeute erhalten.

Verzeichnis häufig verwendeter Abkürzungen

sst	= sehr stark	Gl.	= Gleichung
st	= stark	Kap.	= Kapitel
m	= mittel	Abb.	= Abbildung
s	= schwach		
ss	= sehr schwach		
Sch	= Schulter		
sbr	= sehr breit		
br	= breit		
J	= Kopplungskonstante		
s	= Singulett		
d	= Dublett		
t	= Triplett		
q	= Quartett		
m	= Multiplett		
TMS	= Tetramethylsilan		
Int	= Intensität		
Me	= Methyl		
Et	= Ethyl		
Ph	= Phenyl		
Cp	= (η -C ₅ H ₅)		
M ⁺	= Molekülion		
p-Tol	= para-C ₆ H ₄ -CH ₃		
ⁿ Bu	= n-C ₄ H ₉		
vgl.	= vergleiche		
Tab.	= Tabelle		

Literaturverzeichnis

- 1) D. Walther, E. Dinjus, J. Sieler, J. Kaiser,
O. Lindquist und L. Anderson, J. Organomet. Chem.
240, 289 (1982).
- 2) N. Marsich, A. Camus und G. Nardin, J. Organomet. Chem. 239, 429 (1982).
- 3) H. Hoberg und D. Schäfer, J. Organomet. Chem.
238, 383 (1982).
- 4) J. M. Maher und N.J. Cooper, J. Am. Chem. Soc.
102, 7604 (1980).
- 5) C. Floriani, G. Perego und G. Fachinetti, J.
Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 615.
G. Fachinetti, C. Floriani und P.F. Zazazzi,
J. Am. Chem. Soc. 100, 7405 (1978).
- 6) H.H. Karsch, Chem. Ber. 110, 2213 (1977).
- 7) P.W. Jolly, S. Stobbe, G. Wilke, R. Goddard,
C. Krüger, J.C. Sekutowski und Y.H. Tsay, Angew.
Chem. 90, 144 (1978).
- 8) J.E. Ellis, R.W. Fennell und E.A. Flom, Inorg.
Chem. 15, 2031 (1976).
- 9) M. Herberhold und M. Süss-Fink, Angew. Chem.
89, 192 (1977).
- 10) J.M. Lisy, E.D. Dobrzynski, R.J. Angelici und
J. Clardy, J. Am. Chem. Soc. 97, 656 (1975).

- 11) M.C. Baird, G. Hartwell, R. Mason, A.I.M. Rae
und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. Chem. Commun.
1967, 92.
M.C. Baird, G. Hartwell und G. Wilkinson, J.
Chem. Soc. A 1967, 2037.
- 12) H. Le Bozec, A. Gorgues und P.H. Dixneuf, J. Am.
Chem. Soc. 100, 3946 (1978).
- 13) K.R. Grundy, R.O. Harris und W.R. Roper, J.
Organomet. Chem. 90, C 34 (1975).
- 14) T.V. Ashworth, M. Nolte und E. Singleton, J.
Organomet. Chem. 121, C 57 (1976).
- 15) M.H. Chisholm und M. Extine, J. Am. Chem. Soc.
97, 5625 (1975).
- 16) G.R. Clark, K.R. Grundy, R.O. Harris, S.M.
James und W.R. Roper, J. Organomet. Chem. 90,
C 37 (1975).
- 17) S.D. Robinson und A. Sahajpal, Inorg. Chem. 16,
2722 (1977).
- 18) F. Sato, J. Noguchi und M. Sato, J. Organomet.
Chem. 118, 117 (1976).
- 19) R.O. Harris, J. Powell und P.V. Yaneff, J. Organo-
met. Chem. 141, 217 (1977).
- 20) H. Werner, S. Lotz und B. Heiser, J. Organomet.
Chem. 209, 197 (1981).
- 21) T.A. Manuel, Inorg. Chem. 3, 1703 (1964).
- 22) J.D. Wilkins, J. Organomet. Chem. 67, 269 (1974).

- 23) R.W. Brink und R.J. Angelici, Inorg. Chem. 12,
1062 (1973).
- 24) W. Jetz und R.J. Angelici, J. Am. Chem. Soc. 94,
3799 (1972).
- 25) S.D. Robinson und A. Sahajpal, J. Organomet. Chem.
117, C 111 (1976).
- 26) J.D. Wilkins, J. Organomet. Chem. 80, 349 (1974).
- 27) W.P. Fehlhammer und H. Stolzenberg, Inorg. Chim.
Acta 44, L 151 (1980).
- 28) W.P. Fehlhammer, A. Mayr und H. Stolzenberg,
Angew. Chem. 91, 661 (1979).
- 29) W.P. Fehlhammer und A. Mayr, J. Organomet. Chem.
191, 153 (1980).
- 30) W.P. Fehlhammer, A. Mayr und M. Ritter, Angew.
Chem. 89, 660 (1977).
- 31) C.G. Kreiter und R. Aumann, Chem. Ber. 111, 1223
(1978).
R. Aumann und E.O. Fischer, Chem. Ber. 101, 954
(1968).
- 32) T.A. Mitsudo, H. Watanabe, Y. Komiya, Y. Watanabe
und Y. Takaegami, J. Organomet. Chem. 190, C 39
(1980).
- 33) E.O. Fischer und W. Schambeck, J. Organomet.
Chem. 201, 311 (1980).
- 34) D.J. Yarrow, J.A. Ibers, Y. Tatsuno und S. Otsuka,
J. Am. Chem. Soc. 95, 8590 (1973).

- 35) J.K.P. Ariyaratne und M.L.H. Green, J. Chem. Soc. 1963, 2976.
P.M. Treichel, D.W. Firsich und T.H. Lemmen, J. Organomet. Chem. 202, C 77 (1980).
- 36) J.S. Ricci, J.A. Ibers, M.S. Fraser und W.H. Baddley, J. Am. Chem. Soc. 92, 3489 (1970); 93, 2391 (1971).
- 37) S.R. Su, J.A. Hanna und A. Wojcicki, J. Organomet. Chem. 21, P 21 (1970).
- 38) W. Beck, W. Hieber und G. Neumair, Z. Anorg. Allgem. Chem. 344, 285 (1966).
- 39) W. Beck, R.E. Nitzschmann und H.S. Smedal, J. Organomet. Chem. 8, 547 (1967).
- 40) R.B. King und K.C. Hodges, J. Am. Chem. Soc. 97, 2702 (1975); 96, 1263 (1974).
- 41) R.B. King und M.S. Saran, Inorg. Chem. 14, 1018 (1975).
- 42) R.B. King und S.P. Diefenbach, Inorg. Chem. 18, 69 (1979).
- 43) W.P. Fehlhammer, K. Bartel und H. Schmidt, J. Organomet. Chem. 97, C 61 (1975).
- 44) W. Beck, H. Brix und F.H. Köhler, J. Organomet. Chem. 121, 211 (1976).
- 45) H. Staudinger und E. Hauser, Helv. Chim. Acta 4, 887 (1921).

- 46) S. Otsuka, A. Nakamura und T. Yoshida, J. Organomet. Chem. 7, 339 (1967).
K. Ogawa, A. Torii, H. Kobayashi-Tamura, T. Watanabé, T. Yoshida und S. Otsuka, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1971, 991.
- 47) G.R. Krow, Angew. Chem. 83, 455 (1971).
- 48) W.P. Fehlhammer und H. Stolzenberg in G. Wilkinson (Hrsgb.), Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- 49) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, Bd. 59, Fe Teil C 4, S. 202, Springer Verlag, Berlin 1981.
V.G. Andrianov, M.A. Khomutov, I.B. Zlotina, N.E. Kolobova, Y. u. T. Struchov, Koord. Khim. 5, 283/6 (1979); Soviet. J. Coord. Chem. 5, 220/3 (1979).
- 50) W.P. Fehlhammer, A. Mayr und G. Christian, Angew. Chem. 90, 920 (1978).
- 51) R.B. King und K.H. Pannell, J. Am. Chem. Soc. 90, 3894 (1968).
- 52) P.M. Treichel und R.W. Hess, J. Am. Chem. Soc. 92, 4731 (1970).
- 53) S. Otsuka, A. Nakamura und T. Yoshida, J. Am. Chem. Soc. 91, 7196 (1969).
- 54) Y. Yamamoto und H. Yamazaki, Coord. Chem. Rev. 8, 225 (1972).

- 55) Y. Yamamoto, H. Yamazaki und N. Hagihara,
J. Organomet. Chem. 18, 189 (1969).
- 56) A. Dormond und A. Dahchour, J. Organomet. Chem.
193, 321 (1980).
- 57) Y. Yamamoto und K. Aoki, Inorg. Chem. 15, 48
(1976).
Y. Yamamoto, K. Aoki und H. Yamazaki, J. Am.
Chem. Soc. 96, 2647 (1974).
- 58) Vgl. D.F. Christian, H.C. Clark und R.F. Step-
niak, J. Organomet. Chem. 112, 209 (1976).
- 59) D.F. Christian und W.R. Roper, J. Organomet.
Chem. 80, C 34 (1974).
- 60) D.F. Christian, G.R. Clark, W.R. Roper, J.M.
Waters und K.R. Whittle, J. Chem. Soc. Chem.
Commun. 1972, 458.
- 61) P.M. Treichel und J.P. Stenson, Inorg. Chem. 8,
2563 (1969).
- 62) M.F. Lappert und A.J. Oliver, J. Chem. Soc.
Chem. Commun. 1972, 274, J. Chem. Soc. Dalton
Trans. 1974, 65.
- 63) M. Tanaka und H. Alper, J. Organomet. Chem.
168, 97 (1979).
- 64) R.D. Adams, D.F. Chodosh und N.M. Golembeski,
J. Organomet. Chem. 139, C 39 (1977).
- 65) A. Mantovani, G. Facchin, T. Boschi und B.
Grociani, J. Organomet. Chem. 206, C 11 (1981).

- 66) H. Brunner, G. Kerkien und J. Wachter, J. Organomet. Chem. 224, 295 (1982).
H. Brunner und J. Wachter, J. Organomet. Chem. 201, 453 (1980).
- 67) R.J. Angelici, Accounts Chem. Res. 5, 335 (1972).
- 68) G. Minghetti, F. Bonati und G. Banditelli, Inorg. Chem. 15, 2649 (1976).
- 69) F. Bonati und G. Minghetti, J. Organomet. Chem. 60, C 43 (1973).
- 70) B. Crociani, M. Nicolini und R.L. Richards, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1978, 1478.
- 71) F. Bonati und H.C. Clark, Can. J. Chem. 57, 483 (1979).
- 72) S.H. Mastin, Inorg. Chem. 13, 1003 (1974).
- 73) L. Tschugajeff, M. Skanawy-Grigorjewa und A. Posnjak, Z. Anorg. Chem. 148, 37 (1925).
- 74) E.O. Fischer und A. Maasböl, Angew. Chem. 76, 645 (1964).
E.O. Fischer, Angew. Chem. 86, 651 (1974).
- 75) U. Klabunde und E.O. Fischer, J. Am. Chem. Soc. 89, 7141 (1967).
- 76) E.O. Fischer, B. Heckl und H. Werner. J. Organomet. Chem. 28, 359 (1971).
- 77) J.A. Connor und E.O. Fischer, J. Chem. Soc. (A) 1969, 578.
- 78) E.O. Fischer und H.J. Kollmeier, Angew. Chem. 82, 325 (1970).

- 79) U. Schöllkopf und F. Gerhart, *Angew. Chem.* 79, 578 (1967).
- 80) E.M. Badley, J. Chatt, R.L. Richards und G.A. Sim, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1969, 1322.
- 81) E.M. Badley, J. Chatt und R.L. Richards, *J. Chem. Soc. (A)* 1971, 21.
- 82) E.M. Badley, B.J.L. Kilby und R.L. Richards, *J. Organomet. Chem.* 27, C 37 (1971).
- 83) G. Rouschias und L.B. Shaw, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1970, 183.
- 84) G. Rouschias und L.B. Shaw, *J. Chem. Soc. (A)* 1971, 2097.
- 85) W.P. Fehlhammer, K. Bartel und W. Petri, *J. Organomet. Chem.* 87, C 34 (1975).
- 86) W.P. Fehlhammer und K. Bartel, *Angew. Chem.* 86, 588 (1974).
- 87) K. Weiß, E.O. Fischer und J. Müller, *Chem. Ber.* 107, 3548 (1974).
- 88) B. Cetinkaya, M.F. Lappert und K. Turner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 851.
- 89) D.F. Christian, H.C. Clark und R.F. Stepaniak, *J. Organomet. Chem.* 112, 227 (1976).
- 90) D.F. Christian und W.R. Roper, *J. Organomet. Chem.* 80, C 35 (1974).
- 91) P.M. Treichel, J.J. Benedict, R.W. Hess und J.P. Stenson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1970, 1647.

- 92) H. Brunner, G. Kerkien und J. Wachter,
J. Organomet. Chem. 224, 301 (1982).
- 93) D.J. Cardin, B. Cetinkaya und M.F. Lappert,
Chem. Rev. 72, 545 (1972) und dort zit. Lit..
- 94) W.P. Fehlhammer, G. Christian und A. Mayr,
J. Organomet. Chem. 199, 87 (1980).
- 95) J. Müller und J.A. Connor, Chem. Ber. 102,
1148 (1969).
- 96) A. Davison und J.P. Selegue, J. Am. Chem. Soc.
100, 7763 (1978).
- 97) Vgl. jedoch: A. De Renzi, A. Panunzi, M. Scalone
und A. Vitagliano, J. Organomet. Chem. 192,
129 (1980).
- 98) G. Sheldrick, SHELX-76-Programm, Universität
Cambridge, 1976.
- 99) C.K. Johnson, ORTEP, ORNL-5138, Oak Ridge
National Laboratory, Oak Ridge, Tenn., USA, 1976.
- 100) C.G. Kreiter und E.O. Fischer, Angew. Chem. 81,
780 (1969).
- 101) E.O. Fischer, C.G. Kreiter, H.J. Kollmeier,
J. Müller und R.D. Fischer, J. Organomet. Chem.
28, 237 (1971).
- 102) T. Sawai und R.J. Angelici, J. Organomet. Chem.
80, 91 (1974).
- 103) D.J. Doonan und A.L. Balch, J. Am. Chem. Soc.
95, 4769 (1973).
- 104) B.V. Johnson, D.P. Sturtzel und J.E. Shade,
J. Organomet. Chem. 154, 89 (1978).

- 105) H. Werner, B. Heiser und C. Burschka, Chem. Ber. 115, 9 (1982).
- 106) K. Oefele und C.G. Kreiter, Chem. Ber. 105, 529 (1972).
- 107) R.J. Angelici und L.M. Charley, J. Organomet. Chem. 24, 205 (1970).
- 108) R.J. Angelici, P.A. Christian, B.D. Dombek und G.A. Pfeffer, J. Organomet. Chem. 67, 287 (1974).
- 109) M.F. Lappert, J. Organomet. Chem. 100, 139 (1975).
- 110) B.V. Johnson und J.E. Shade, J. Organomet. Chem. 179, 357 (1979).
- 111) W.P. Fehlhammer, A. Mayr und G. Christian, J. Organomet. Chem. 209, 57 (1981).
- 112) E. Rotondo, M. Cusamano, B. Crociani, P. Ugualiatì und U. Belluco, J. Organomet. Chem. 134, 249 (1977).
T. Boschi, B. Crociani, M. Nicolini und U. Belluco, Inorg. Chim. Acta 12, 39 (1975).
- 113) E.O. Fischer und U. Schubert, J. Organomet. Chem. 100, 59 (1975).
- 114) B.D. Dombek und R.J. Angelici, J. Am. Chem. Soc. 95, 7516 (1973), Inorg. Chem. 15, 2403 (1976).
- 115) F. Faraone, P. Piraino, V. Marsala und S. Sergi, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977, 859.
- 116) L. Busetto und A. Palazzi, Inorg. Chim. Acta 19, 233 (1976).

- 117) F.B. Mc Cormick und R.J. Angelici, Inorg. Chem. 18, 1231 (1979).
- 118) Y. Yamamoto und H. Yamazaki, J. Coord. Chem. 6, 241 (1977).
Vgl. A. Völkel, Dissertation Universität
Erlangen-Nürnberg 1983.
- 119) W. Hieber und L. Schuster, Z. Anorg. Allg. Chem. 287, 214 (1956).
- 120) P.M. Treichel und J.P. Williams, J. Organomet. Chem. 135, 39 (1977).
- 121) P.M. Treichel, G.E. Dirreen und H.J. Mueh, J. Organomet. Chem. 44, 339 (1972).
- 122) P.M. Treichel, D.W. Firsich, J. Organomet. Chem. 172, 223 (1979).
- 123) P.M. Treichel, D.W. Firsich und G.P. Essenmacher, Inorg. Chem. 18, 2405 (1979).
- 124) H. Behrens, H.-J. Ranly und E. Lindner, Z. Anorg. Allg. Chem. 409, 299 (1974).
- 125) G. Landgraf, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1979.
- 126) P. Würstl, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1978.
- 127) J.F. Villa und H.B. Powell, Syn. React. Inorg. Metal.-Org. Chem. 6, 59 (1976).
- 128) H. Ulrich, Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes, Organic Chemistry, Vol. 9, S. 122, Academic Press, New York, London 1967.

- 129) R.W. Brink und R.J. Angelici, Inorg. Chem. 12, 1062 (1973).
- 130) A. Mayr, Dissertation Universität München 1978.
- 131) W. Hieber und T. Kruck, Angew. Chem. 73, 580 (1961).
- 132) W. Hieber und T. Kruck, Z. Naturforsch. 16 B, 709 (1961).
- 133) T. Kruck und M. Noack, Chem. Ber. 96, 3028 (1963).
- 134) R.S. Nyholm, M.R. Snow und M.H.B. Stiddard, J. Chem. Soc. 1965, 6564.
- 135) H.J. Bestmann, J. Lienert und L. Mott, Liebigs Ann. Chem. 718, 24 (1968).
- 136) S. Hünig, H. Lehmann und G. Grimm, Liebigs Ann. Chem. 579, 77 (1953).
- 137) J.v. Braun und W. Pinkernelle, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 67, 1219 (1934).
- 138) J.E. Ellis und E.A. Flom, J. Organomet. Chem. 99, 263 (1975).
- 139) J.E. Ellis, S.G. Hentges, D.G. Kalina und G.P. Hagen, J. Organomet. Chem. 97, 79 (1975).
- 140) E. Lindner, H. Behrens und D. Uhlig, Z. Naturforsch. 28 B, 276 (1973).
- W.P. Fehlhammer, W.A. Hermann und K. Oefele in G. Brauer (Hrsgb.), Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Bd. III, 3. Auflage, S. 1818, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1981.

LEBENS LAUF

Peter H i r s c h m a n n

geboren am 21.8.1949 in Nürnberg als Sohn des Schriftsetzers Max Hirschmann und seiner Ehefrau Marie, geb. Ferkel.

Seit dem 12.3.1982 verheiratet mit Gabriele Hirschmann, geb. Wächter.

Schulbildung: 1956 - 1960 Volksschule Sielstr. 15,
Nürnberg

1960 - 1970 Dürer-Gymnasium, Nürnberg

20. 6. 1970 Zeugnis der Reife

Bundeswehr: Ableistung des Grundwehrdienstes von
Juli 1970 bis Oktober 1971 in Sonthofen

Studium: Oktober 1971 Beginn des Chemiestudiums
an der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

25. 2.1976 Diplom-Chemiker-Vorprüfung

28.11.1979 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung

28.11.1978 - 28.11.1979 Diplomarbeit

Tätigkeiten: 1. 1.79 - 28.11.79 Studentische Hilfskraft
28.11.79 - 31. 1.83 Wissenschaftliche
Hilfskraft bzw. wissenschaftlicher Mit-
arbeiter am Institut für Anorganische
Chemie II der Universität Erlangen-
-Nürnberg

